

Kernmagnetische Resonanz in den Superionenleitern AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N

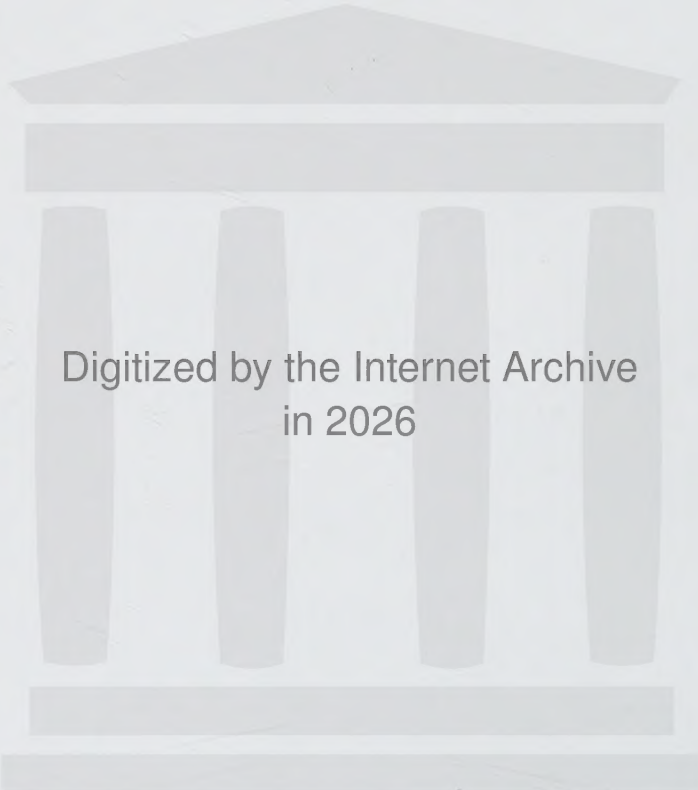
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
WOLFGANG FREUDENREICH
von Büdelsdorf/Deutschland

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. D. Brinkmann

Zürich 1980
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507205_0044

Kernmagnetische Resonanz in den Superionenleitern AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
WOLFGANG FREUDENREICH
von Büdelsdorf/Deutschland

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. D. Brinkmann

Zürich 1980
Zentralstelle der Studentenschaft

Kinetische Resonanz
in den Superionleitern
 AgI , RbAg_4I_5 und Li_7N

Thema: Dissertation

von

Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.



Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.

Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.

Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.

Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.

Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	4
1. NMR-, NQR-Spektrometer	7
1.I Impulsspektrometer	7
1.II Breitlinienspektrometer	8
1.III Temperatureinheit	8
2. Theorie der Quadrupolwechselwirkung in Kernspinsystemen	10
2.I Der Quadrupol-Hamiltonoperator	10
2.II Frequenzpositionen von NMR- und NQR-Linien	11
a. NMR-Linien bei hohem Magnetfeld	11
b. NQR-Linien im "Null"-Feld	12
2.III Die Spin-Gitter-Relaxationszeit	12
2.IV Spin-Gitter-Relaxation durch diffundierende Ionen	15
a. Theorie von Reif	17
b. Theorie von Blinc	18
2.V Spin-Gitter-Relaxation durch Phononen	20
3. Theorie des Phasenüberganges von der normalionenleitenden in die superionenleitende Phase	22
4. Silberiodid	26
Einleitung	26
4.I Struktur	27
a. β -AgI	27
b. α -AgI	28
c. γ -AgI, AgI-Polytypen	28
4.II Kristallzucht	28
4.III Messmethode	29
4.IV Messergebnis β -AgI	29
a. Quadrupolkopplungskonstante	29
b. Spin-Spin-Relaxationszeit	31
c. Spin-Gitter-Relaxationszeit	32
4.V Ueberblick über Auswertung und Diskussion der Spin-Gitter-Relaxation	33
4.VI Spin-Gitter-Relaxation durch Phononen (T_{1P})	34
4.VII Spin-Gitter-Relaxation durch Diffusion	35
a. Frequenzunabhängige Spin-Gitter-Relaxation (T_{1K})	36
b. Frequenzabhängige Spin-Gitter-Relaxation (T_{1L})	37

4.VIII	Diffusionsprozesse in β -AgI	39
4.IX	Leitfähigkeit der Ag^+ -Ionen	41
4.X	Schmelzen des Ag-Untergitters	42
4.XI	Anwendung des thermodynamischen Modelles des Phasen- überganges in den superionenleitenden Zustand auf β -AgI	43
	Zusammenfassung β -AgI	45
4.XII	Messergebnis AgI-Polytypen	47
4.XIII	Identifizierung der Polytypen	49
4.XIV	Irreversible Phasenübergänge und Stabilität der AgI-Polytypen	52
4.XV	Röntgenographische Strukturuntersuchungen	53
4.XVI	Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskon- stanten bei AgI-Polytypen	53
	Zusammenfassung AgI-Polytypen	55
5.	Rubidiumsilberjodid	56
	Einleitung	56
5.I	Struktur RbAg_4I_5	57
5.II	Darstellung von RbAg_4I_5 -Einkristallen	57
	a. Rohmaterialien	58
	b. Synthese der Ausgangslösungen	58
	c. Bestimmung der optimalsten Zuchtbedingungen	58
	d. Zucht grosser RbAg_4I_5 -Einkristalle	59
	e. Ernte und Aufbewahrung der Kristalle	59
	f. Identifikation von RbAg_4I_5	60
5.III	Messverfahren	60
5.IV	Auswertung, Messergebnis	61
5.V	Der Phasenübergang bei 209K; Diffusion der Ag^+ -Ionen in RbAg_4I_5	62
	Zusammenfassung RbAg_4I_5	64
6.	Lithiumnitrid	65
	Einleitung	65
6.I	Struktur Li_3N	66
6.II	Li_3N -Proben	66
6.III	Li_3N -Spektren, Messmethode	67
6.IV	Messergebnisse, Auswertung	69
	a. Quadrupolkopplungskonstante	69

	b. Spin-Gitter-Relaxationszeit	70
6.V	Diffusionsprozesse der Li^+ -Ionen in Li_3N	73
	a. Inter-Schicht-Diffusion	73
	b. Intra-Schicht-Diffusion	76
6.VI	Ionische Leitfähigkeit	78
6.VII	Röntgenographische Untersuchungen	78
	Zusammenfassung Lithiumnitrid	80
7.	Gemeinsame Aspekte der Superionenleiter AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N	81
	Anhang	83
A.I	Berechnung der Konstanten α und D	83
A.II	Strukturbezeichnungen bei Polytypen	83
	Literaturverzeichnis	85

Einleitung

Superionenleiter oder feste Elektrolyte sind Ionenleiter mit einer extrem hohen Leitfähigkeit ($\sigma > 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Sie sind ein intensives Forschungsgebiet der letzten zehn Jahre, da einige von ihnen den Bau von Batterien mit grösserer Energiedichte ermöglichen.

Seit Anfang dieses Jahrhunderts ist die hohe Ionenleitfähigkeit des α -AgI (97) bekannt; weitere auf AgI aufbauende Superionenleiter wurden gefunden: RbAg_4I_5 , $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ (59), Ag_2HgI_4 (98), aber auch Kupferhalogenide wie CuI (99) und CuBr (100), ferner Substanzen, die als leitendes Kation ein Alkalimetall besitzen:

Na- β -Alumina (101), β - LiAlSO_4 (51), Li_3N , NH_4WO_3 (106), schliesslich auch Anionenleiter wie PbF_2 (93) und LuF_3 (102).

Der superionenleitende Zustand zeichnet sich bei vielen Superionenleitern dadurch aus, dass eine bestimmte Ionensorte (z.B. Ag^+ bei AgI) wie eine Flüssigkeit durch das Restgitter diffundiert.

Dies ist der Fall, wenn dem beweglichen Ion mehrere energetisch gleiche Plätze mit geringer trennender Barriere zur Verfügung stehen. Bei anderen Superionenleitern dagegen, die oft Schicht- oder Tunnelstrukturen mit viel freiem Volumen haben (Na- β -Alumina, Li_3N bzw. NH_4WO_3), kann das bewegliche Ion leicht Schichten bzw. Kanäle von Zwischengitterplätzen durch thermische Aktivierung erreichen.

Von zentraler Bedeutung ist die Erforschung von Diffusionsprozessen in Superionenleitern, insbesondere die Kenntnis der Diffusionswege der Ionen, ihre Sprungfrequenz, Konzentration und Korrelation untereinander. Oft sind diese Diffusionsprozesse von reduzierter Dimensionalität. Ferner zeigt sich, dass in vielen Fällen zur Beschreibung der Ionendynamik spezielle Betrachtungen der Ion-Gitter- und der Ion-Ion-Wechselwirkung nötig sind. Diese Wechselwirkungen sind dann auch für die bei vielen Superionenleitern beobachteten Phasenübergänge 1.Ordnung von einer normal- zu einer superionenleitenden Phase verantwortlich. Das Untergitter, welches das bewegliche Ion in der normalionenleitenden Phase bildet, schmilzt bei der Umwandlungstemperatur. Daneben gibt es Superionenleiter, bei denen das superionenleitende Verhalten kontinuierlich mit sinkender Temperatur bis zu $T=0 \text{ K}$ einfriert.

Die folgenden physikalischen Untersuchungsmethoden kommen für Superionenleiter in Betracht:

Die diffuse Röntgenstreuung ist geeignet, um die möglichen Diffusionswege des beweglichen Ions aufzuzeigen (92). Die Dynamik der Ionendiffusion dokumentieren die ionische Gleich- und Wechselstrom-Leitfähigkeit, die spezifische Wärme, diverse optische Methoden (Raman- und IR-Messungen), Neutronenstreuung und Kernresonanz.

Die Kernresonanz ist seit langem als Nachweismethode von Diffusionsprozessen bekannt. Sie hat den grossen Vorteil, dass das diffundierende Ion lokal untersucht werden kann; globale Effekte wie Korngrenzen oder Gitterfehler, die die ionische Leitfähigkeit stark verändern, haben wenig Einfluss.

Bereits 1953 wandte Reif die von Blombergen, Pound und Purcell entwickelte Theorie (103), die den Beitrag diffundierender Atome zur Spin-Gitter-Relaxation in Flüssigkeiten beschreibt, auf diffundierende Ionen im Festkörper an (Ag^+ -Diffusion in AgBr (9)). Erst Mitte der 70'er Jahre findet diese Methode ihre Anwendung bei Superionenleitern: $\text{Na-}\beta$ -Alumina (R.E. Walstedt, 86), CuI (Boyce, Huberman, 53), AgI (Brinkmann, Freudenreich, 35), PbF_2 (Boyce, Mikkelsen, O'Keefe, 93), Li_3N (Brinkmann, Freudenreich, 82), RbAg_4I_5 (Brinkmann, Freudenreich, 65).

Die folgende Dissertation über AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N zeigt, dass die Kernresonanz weitreichende Aussagen über Ionendiffusion und Phasenübergänge ermöglicht. Das Verständnis der Ionendynamik und deren Beziehung zu den Phasenübergängen, sowie des Schmelzens von Untergittern des leitenden Ions und der Dimensionalität der Diffusion in den entsprechenden Strukturen ist das angestrebte Ziel.

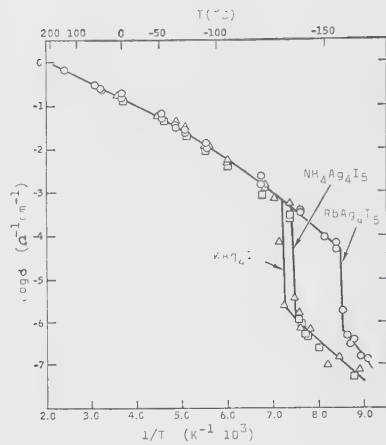
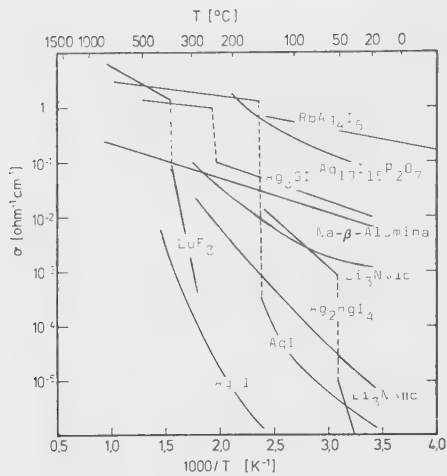


Fig. 0.a: Leitfähigkeit einiger Superionenleiter

1. NMR-, NQR-Spektrometer

Die NMR- bzw. NQR-Untersuchungen an den Superionenleitern AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N konnten an kommerziell erhältlichen Spektrometern durchgeführt werden.

1.1 Impulsspektrometer (*)

Das Spektrometer dient neben der Untersuchung von statischen Problemen (Linienposition, Linienform, Quadrupolkopplungskonstante etc.) insbesondere zur Messung der dynamischen NMR- und NQR-Größen, Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , T_{1g} und Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . (Im "Nullfeld" ist das Impulsspektrometer ein NQR-Spektrometer!)

Es arbeitet bei konstanter Frequenz von 2 bis 100 MHz und konstantem, stromstabilisiertem Magnetfeld bis 2.2 Tesla. Bei 2.141 Tesla ist zusätzlich eine NMR-Stabilisierung des Magnetfeldes möglich. Vier Hochfrequenzpulse (Breite des $\pi/2$ - Pulses $0.5 \mu\text{s}$) können mit einem Pulswahlprogramm zu verschiedenen Pulssequenzen zusammengestellt werden: z.B. π - $\pi/2$ -Sequenz, WAHUA etc. Das Zerfallssignal nach einem $\pi/2$ -Puls wird mit einem on-line angeschlossenen Computer aufsummiert, fouriertransformiert und mit verschiedenen Methoden zur Weiterverarbeitung aufgezeichnet.

Linien, die breiter als 10^4 bis 10^5 Hz sind, können je nach Grösse der NMR-Frequenz nicht nachgewiesen werden, da die "Totzeit" des Empfangssystems das Zerfallssignal überdeckt. (Die Totzeit nimmt mit steigender Frequenz ab!)

Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit kommen zwei Verfahren in Betracht (1):

a. π - $\pi/2$ -Pulssequenz

Die Kernspinmagnetisierung einer NMR- oder NQR-Linie wird durch einen π -Puls umgekehrt (Fig. 1.a). Nach einer Zeit t kann die sich erholende Kernspinmagnetisierung mit einem $\pi/2$ -Puls nachgewiesen werden. Die Zeitabhängigkeit (t) der Signalamplitude ist je nach Art und Wechselwirkung des Kernspinsystems exponentiell oder eine Summe von Exponentialfunktionen und liefert ein oder mehrere Spin-Gitter-Relaxationszeiten. Mit sehr schmalen, hohen Pulsen ($\pi/2$ -Pulsbreite $\approx 0.5 \mu\text{s}$, Amplitude $\approx 2000 \text{ V}$) können Spin-Gitter-Relaxationszeiten bis zu $30 \mu\text{s}$ gemessen werden.

* Impulsspektrometer Bruker SXP

b. $n\pi/2$ - $\pi/2$ -Pulssequenz (Sättigungsfolge)

Nach einer Anzahl $\pi/2$ -Pulse verschwindet die Kernspinnmagnetisierung und analog zu Methode a. wird ihre Erholung nach einer Zeit t mit einem $\pi/2$ -Puls nachgewiesen. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung längerer Relaxationszeiten ($T_1 \geq 1s$) (Fig. 1.b).

Die Bedingung: $\pi/2$ -Pulsbreite $\ll t$ darf weder in 1.Ib noch in 1.Ia verletzt werden.

1.II Breitlinienspektrometer (*)

Das Spektrometer eignet sich für den Nachweis breiter NMR-Linien und zur genauen Messung von Signalintensitäten.

Unser Spektrometer, vom Bloch-Typ mit gekreuzten Spulen, arbeitet bei Frequenzen von 2 bis 16MHz und Magnetfeldern bis 1.4 Tesla.

Der Nachweis der NMR-Linien erfolgt bei konstanter Frequenz durch ein moduliertes Magnetfeld. Schwache Signale werden ebenfalls mit einem on-line betriebenen Kleincomputer aufsummiert.

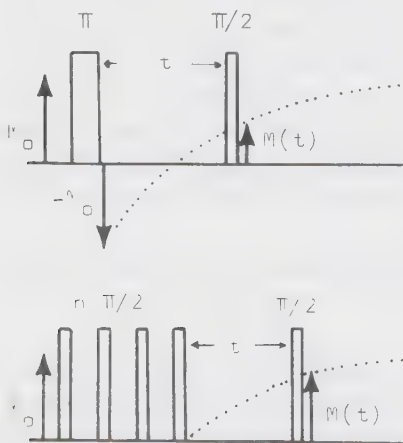


Fig. 1.a, 1.b

Methoden zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit: π - $\pi/2$ -Pulssequenz, $n\pi/2$ - $\pi/2$ -Pulssequenz.

1.III Temperatureinheit

Zur Einstellung der gewünschten Temperatur ($100K < T < 650K$ beim Impulsspektrometer; $100K < T < 450K$ beim Breitlinienspektrometer) dient ein in Temperatur und Intensität elektronisch geregelter

*Varian wide-line Spektrometer

Stickstoffgasstrom, der an der Probe vorbeigeführt wird. Die Pro-
bentemperatur wurde an der Oberfläche des Kristalles mit einem
Chromel-Alumel-Thermoelement gemessen. Die Temperaturgenauigkeit
beträgt bei tiefen Temperaturen etwa $\pm 1\text{K}$ ($T < 200\text{K}$), darüber weniger
als $\pm 0.3\text{K}$. Der Temperaturgradient innerhalb eines Probenvolumens
von 1cm^3 ist etwa von gleicher Grösse (0.5K).

2. Theorie der Quadrupolwechselwirkung in Kernspinsystemen

In diesem Kapitel werden die statischen und dynamischen Aspekte der Quadrupolwechselwirkung von Kernspin und Gitter dargestellt.

Zunächst wird in 2.I der Quadrupol-Hamiltonoperator diskutiert. 2.II behandelt die Frequenzpositionen der NMR- bzw. NQR-Linien. Mit dem Formalismus der Korrelationsfunktion wird die Spin-Gitter-Relaxation zunächst allgemein, dann detailliert für das 5/2- und 3/2-Spinsystem dargestellt (2.III). Anschliessend folgt eine Betrachtung des Beitrages diffundierender Ionen (2.IV) und Phononen (2.V) zur Spin-Gitter-Relaxationszeit.

2.I Der Quadrupol-Hamiltonoperator

Der Quadrupolkopplungstensor $\mathbf{Q}$ bewirkt eine Wechselwirkung zwischen den Spins $\mathbf{I}$ eines Kernspinsystemes und ist durch das Quadrupolmoment Q eines betrachteten NMR-Kernes und den elektrischen Feldgradiententensor V_{ij} der ihn umgebenden Gitteratome gegeben. Der daraus resultierende Hamiltonoperator lautet. (2):

$$2.1 \quad H_Q = \mathbf{I} \mathbf{Q} \mathbf{I} \quad \mathbf{Q} = eQ/2I(2I-1) \mathbf{V}_{ij}$$

2.1 beinhaltet alle statischen und dynamischen Kopplungen zwischen Kernspinsystem und Gitter.

Für die Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (2.III) ist eine Darstellung von H_Q (3) zweckmässig, die die sogenannten aufsteigenden und absteigenden Komponenten benutzt: ($I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, $V_{\pm 1} = V_{zx} \pm iV_{zy}$, $V_{\pm 2} = 0.5(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy}$) (3)

$$2.2 \quad H_Q = [eQ/4 I(2I-1)] [(3I_z^2 - I^2)V_{zz} + (I_+ I_z + I_z I_+)V_{-1} + (I_- I_z + I_z I_-)V_{+1} + I_+^2 V_{-2} + I_-^2 V_{+2}]$$

Das Koordinatensystem in 2.2 ist nicht durch Kristallsymmetrien ausgezeichnet, da die die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmenden Feldgradientenfluktuationen sich auf alle Tensorkomponenten V_{ij} erstrecken.

Dagegen stehen die statischen Anteile des Feldgradiententensors mit der Kristallsymmetrie in Beziehung. Für die Berechnung der durch Quadrupolwechselwirkung bestimmten Frequenzposition (2.II) von NMR- und NQR-Linien ist daher in vielen Fällen eine Form des

Hamiltonoperators zu bevorzugen, in der V_{ij} in Hauptachsendarstellung vorliegt (4):

$$2.3 \quad H_Q = [eQ/4I(2I-1)] \quad V_{zz} [3I_z^2 - I(I+1) + 0.5\eta(I_+^2 + I_-^2)]$$

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz} \quad (V_{zz} \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|)$$

2.11 Frequenzpositionen von NMR- und NQR-Linien

a. NMR-Linien bei hohem Magnetfeld (axialsymmetrischer Fall $\eta=0$)

Die Resonanz eines Kernspins I bei der eingestrahlten Radiofrequenz $\omega/2\pi$ und einem äusseren Magnetfeld H_0 wird durch den "Zee-man-Hamiltonoperator" H_z beschrieben.

$$2.4 \quad H_z = -\hbar\gamma H_0 I_z \quad \omega = \gamma H_0$$

Besitzt der betrachtete Kern zusätzlich ein Quadrupolmoment, und wirken die Feldgradienten der kristallographischen Umgebung auf ihn, so verursacht der daraus resultierende Hamiltonoperator H_Q (2.3) bei genügend hohem Magnetfeld H_0 (*) Aufspaltungen der NMR-Linie in "Zentralsignal" (Spinübergang $+1/2 \rightarrow +1/2$) und "Satelliten" (Spinübergang $m \rightarrow m-1$, $m \neq +1/2$), die in ihrer Frequenz gegenüber ω verschoben sind. Falls sich der betrachtete NMR-Kern auf einem axialsymmetrischen Gitterplatz ($\eta=0$) befindet, lautet der gesamte Hamiltonoperator:

$$2.5 \quad H = H_z + H_Q = -\hbar\gamma H_0 I_z + [eQ/4I(2I-1)] V_{zz} [3I_z^2 - I(I+1)]$$

Bei grossen Magnetfeldern kann man H_Q als Störung von H_z betrachten und die Frequenzverschiebung von Zentralsignal und Satelliten in 1. und 2. Ordnung Störungsrechnung in Abhängigkeit der Kristallorientierung bezüglich der Richtung des äusseren Magnetfeldes berechnen (4).

In 1. Ordnung Störungsrechnung erfahren die Satelliten eine Frequenzverschiebung Δf_{1S} , die unabhängig von der eingestrahlten Radiofrequenz $\omega/2\pi$ ist,

$$2.6 \quad \Delta f_{1S} = [3eV_{zz}Q/h2I(2I-1)] (m-1/2)(3\cos^2\phi-1), \quad \phi: \angle(c, H_0)$$

die Position der Zentrallinie ändert sich nicht, bei $54,4^\circ$ (magischer Winkel) fallen Zentralsignal und Satelliten zusammen.

In 2. Ordnung Störungsrechnung hat die Zentrallinie den Frequenzabstand Δf_{2z} gegenüber $\omega/2\pi$,

* H_0 ist so zu wählen, dass $H_z \gg H_Q$.

$$2.7 \quad \Delta f_{2z} = - \left[3eV_{zz}Q/2hI(2I-1) \right]^2 \frac{1}{16} [I(I+1) - 3/4] \frac{2\pi}{\omega} (1 - \cos^2 \phi) \\ (9 \cos^2 \phi - 1)$$

der umgekehrt proportional zur eingestrahlenen Radiofrequenz ω ist und bei 41° und 90° maximal wird.

Der Frequenzabstand eines Satellitenpaares wird in 2. Ordnung nicht beeinflusst und beträgt $2\Delta f_{1s}$.

Sind Δf_{1s} oder Δf_{2z} in Abhängigkeit des Orientierungswinkels ϕ experimentell bekannt, so kann die Quadrupolkopplungskonstante $eV_{zz}Q/h$ berechnet werden.

b. NQR-Linien im "Null"-Feld (axialsymmetrischer Fall $\eta=0$)

Die Quadrupolwechselwirkung eines Kernspins mit dem Quadrupolmoment Q wird durch den Hamiltonoperator H_q 2.3 (5) beschrieben.

Die Eigenwerte von H_q sind doppelt entartet; nur Spinübergänge, bei denen sich die Quantenzahl m um ± 1 ändert, sind möglich; der Übergang $1/2 \rightarrow -1/2$ ist verboten.

Man erhält daher im Falle eines $n/2$ Spinsystems $(n-1)/2$ Quadrupolübergangsfrequenzen (**).

$$2.8 \quad f_m = 3eV_{zz}Q/h4I(2I-1) (2|m| + 1), \eta=0 \quad (*)$$

2.8 gilt nur, wenn sich der Kern in axialsymmetrischer kristallographischer Lage befindet. Danach hat das $3/2$ -Spinsystem eine Quadrupolübergangsfrequenz, das $5/2$ -Spinsystem deren zwei, welche sich wie 2:1 verhalten.

Ein grosser Vorteil der NQR-Methode besteht darin, dass bereits bei Pulverproben die Quadrupolkopplungskonstante nach 2.8 bestimmt werden kann.

2.III Die Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beschreibt den Energietransport vom Spinsystem zum Gitter. Ein Hochfrequenzpuls (z.B. π -Puls) ändert die Besetzungszahl der Kernspinniveaus gegenüber einer durch die Gittertemperatur bestimmten Boltzmannverteilung und führt damit zu einer Energieerhöhung im Kernspinsystem. Diese Energie kann über diverse Relaxationsprozesse an das Gitter abgeführt werden. In diesem Abschnitt wird einer der wirkungsvollsten Relaxationsprozesse - die Relaxation durch Quadrupolwechsel-

* m : Quantenzahl des tieferen Energieniveaus

** n : Spinquantenzahl

wirkung - betrachtet.

Das Uebergangsmatrixelement $\langle m | H_Q | k \rangle$ der Kernspinzustände $|k\rangle, |m\rangle$ und im weiteren die Korrelationsfunktion (2.9), welche die zeitliche Entwicklung eines Ensembles betrachteter NMR-Kerne erfasst, (6)

$$2.9 \quad G(\tau) = \overline{\langle m | H_Q(t) | k \rangle \langle k | H_Q(t+\tau) | m \rangle}$$

beschreibt den Energietransport vom Kernspinsystem zum Gitter und ist der Schlüssel zur Berechnung von T_1 .

Die über ein Ensemble gemittelte Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass sich ein Kernspin zur Zeit $t+\tau$ im Zustand $|m\rangle$ befindet, wenn er zur Zeit t im Zustand $|k\rangle$ war, ist durch die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion gegeben, wobei ω_{mk} der Frequenzabstand der entsprechenden Spinzustände ist.

$$2.10 \quad W_{mk}(\omega_{mk}) = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\langle m | H_Q | k \rangle \langle k | H_Q | m \rangle} \exp(i\omega_{mk}\tau) d\tau$$

Mit dem Quadrupolhamiltonoperator 2.2 lassen sich die für Quadrupolwechselwirkung relevanten Uebergangswahrscheinlichkeiten $W_{m\pm 1, m}$, $W_{m\pm 2, m}$ berechnen.

$$2.11 \quad \begin{aligned} W_{m\pm 1, m}(\omega_{m\pm 1, m}) &= A_{m\pm 1, m} W_1(\omega) \\ W_{m\pm 2, m}(\omega_{m\pm 2, m}) &= A_{m\pm 2, m} W_2(2\omega) \end{aligned} \quad (*)$$

$$A_{m\pm 1, m} = (2m\pm 1)^2 (I \mp m)(I \pm m + 1) / [2I(2I-1)^2]$$

$$A_{m\pm 2, m} = (I \mp m)(I \mp m - 1)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2) / [2I(2I-1)^2]$$

$$W_1 = [e^{2Q^2/8\hbar^2 I}] \int_{-\infty}^{\infty} \overline{V_{+1}(t) V_{+1}^*(t+\tau)} \exp(i\omega\tau) d\tau$$

$$W_2 = [e^{2Q^2/8\hbar^2 I}] \int_{-\infty}^{\infty} \overline{V_{+2}(t) V_{+2}^*(t+\tau)} \exp(i2\omega\tau) d\tau \quad (**)$$

Nach 2.11 werden die in einem Spinsystem möglichen Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{mk} nur durch die quadrupolaren Wahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 bestimmt (W_{mk} des 5/2-Spinsystems s. Fig.2.a), die ihrerseits durch die Korrelationsfunktion des elektrischen Feldgradienten gegeben sind.

$$** \quad V_{+i}(t) V_{+i}^*(t+\tau) = V_{-i}(t) V_{-i}^*(t+\tau), \text{ wenn } G(\tau) = G(-\tau)$$

* Aufwärtsbewegungen im Spinniveauschema sind mit "+", Abwärtsbewegungen mit "-" gekennzeichnet.

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ ist, wie das Folgende zeigt, in einfacher Weise durch W_1 und W_2 darstellbar.

Die Besetzungszahlen der Energieniveaus eines Spinsystems werden durch die Uebergangswahrscheinlichkeiten $W_{m+1,m}$, $W_{m+2,m}$ in Raten-gleichungen verknüpft, die das Be- und Entvölkern der Niveaus beschreiben (7).

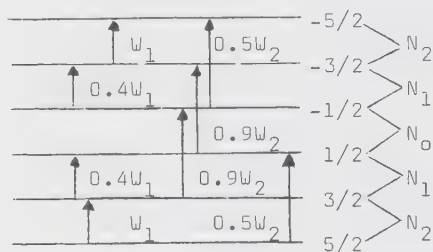


Fig. 2.a

Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{mk} und Besetzungszahldifferenzen der Energieniveaus im 5/2-Spinsystem.

Nach Einführung der Besetzungszahldifferenzen benachbarter Spin-niveaus kann die Ratengleichung als gekoppelte Differentialgleichung in Matrixform dargestellt werden. Für das 5/2-Spinsystem erhält man:

$$2.12 \quad \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} N_0 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1.8W_2 & 0.8(W_1 - W_2) & W_2 \\ 0 & 0.1(8W_1 + 5W_2) & 0.5(2W_1 - W_2) \\ 0.9W_2 & 0.4(W_1 + W_2) & -0.5(4W_1 + W_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_0 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} + n_0 \begin{bmatrix} 0.8(2W_2 - W_1) \\ 0.2(W_1 - 5W_2) \\ 0.8(2W_1 - W_2) \end{bmatrix}$$

($n_0 = (N/6)(\hbar\omega/kT)$: Besetzungszahldifferenz im thermischen Gleichgewicht)

Sind bei einem durch Quadrupolwechselwirkung aufgespaltenem NMR-Spektrum Zentralsignal und Satelliten genügend getrennt (Linienabstand $\gg$ Linienbreite), so ist die Besetzungszahldifferenz N_0 des -1/2- und 1/2-Spinniveaus proportional zur Kernspinmagnetisierung des Zentralsignales.* Die "Erholung" dieser Kernspinmagnetisierung beim 5/2-Spinsystem ist dann eine Lösung von 2.12 (7).

$$2.13 \quad M(t) = M_0 \left[1 - \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-\Gamma_i W_1 t) \right] = 0.5 \hbar N_0$$

Die Eigenwerte ($\Gamma_i W_1$) der Ratenmatrix sind die experimentell bestimmbaren Relaxationsraten und als Nullstellen des charakteristischen Polynoms zu berechnen.

$$2.14 \quad T_1^{-3} - 2.8 T_1^{-2} (W_1 + W_2) + 3 T_1^{-1} (0.4 W_1^2 + 2.08 W_1 W_2 + 0.45 W_2^2) - 0.36 W_1 W_2 (4 W_1 + 7 W_2) = 0$$

* siehe (4)

Das "Gewicht" (A_i) mit dem die drei möglichen Relaxationsraten $\Gamma_i \omega_1$ die Erholung der Kernspinnmagnetisierung (2.13) bestimmen, hängt von der Art des NMR-Experimentes ab:

Für den Fall des π - $\pi/2$ -Experimentes am Zentralsignal (der π -Puls kehrt die Besetzungszahlen des $-1/2$ - und $1/2$ -Spinniveaus um: $N_2(t=0)=n_0$, $N_1(t=0)=2n_0$, $N_0(t=0)=-n_0$) sind die Grössen A_i und Γ_i in Abhängigkeit von ω_2/ω_1 in Tab. 2.b dargestellt (7).

ω_2/ω_1	$A_1/2$	Γ_1	$A_2/2$	Γ_2	$A_3/2$	Γ_3
10	0.362	1.830	0.038	6.471	0.600	22.50
5	0.385	1.783	0.054	3.385	0.562	11.63
2	0.081	1.379	0.500	1.800	0.419	5.221
1	0.029	0.800	0.794	1.500	0.178	3.300
0.5	0.070	0.459	0.915	1.123	0.016	2.618
0.2	0.177	0.212	0.818	0.772	0.004	2.376
0.1	0.246	0.113	0.739	0.648	0.014	2.319

Tab. 2.b

Die Faktoren A_i und Γ_i für das $5/2$ -Spinsystem (π - $\pi/2$ -Pulssequenz) (nach Gordon and Hoch, 7)

Analog ist das $3/2$ -Spinsystem zu behandeln. Im Gegensatz zu 2.14 kann die Erholung der Kernspinnmagnetisierung in analytischer Form dargestellt werden.

$$2.15 \quad M(t) = M_0(1 - A_1 \exp(-2\omega_1 t) - A_2 \exp(-2\omega_2 t))$$

Man erhält stets zwei Relaxationsraten $2\omega_1$ und $2\omega_2$. Ihre Gewichte A_1 , A_2 sind ebenfalls durch die Art des NMR-Experimentes bestimmt: Anwendung der π - $\pi/2$ -Pulssequenz nur auf das Zentralsignal: $A_1=A_2=1$; der π - $\pi/2$ -Pulssequenz auf das gesamte Spektrum: $A_1=2$, $A_2=-4$ und der $n\pi/2$ - $\pi/2$ Pulssequenz nur auf die Zentrallinie: $A_1=-1$, $A_2=2$ (7).

2.IV Spin-Gitter-Relaxation durch diffundierende Ionen

Diffundierende Ionen in Ionenleitern erzeugen Feldgradientenfluktuationen am Ort des betrachteten NMR-Kernes, was nach 2.11 zur Spin-Gitter-Relaxation führt.

Eine gewisse Anzahl Ionen (Anzahl s) diffundiert über einer bestimmten Sorte kristallographischer Plätze (Anzahl $\hat{N}$).

Das Ion k befindet sich zur Zeit t auf dem Platz q_0 und erzeugt am Ort des betrachteten NMR-Kernes den elektrischen Feldgradienten $v_1^k(\vec{r}_{q_0})$; das Analoge gilt für das Ion k' , welches sich zur Zeit

$t+\tau$ auf Platz $q\tau$ befindet. (Index $i=1,2$ wie in 2.11) Man erhält für die Korrelationsfunktion des elektrischen Feldgradienten aller diffundierender Ionen:

$$2.16 \quad g_i(\tau) = \overline{v_i(t) v_i^*(t+\tau)} = \sum_k \overline{v_i^k(\vec{r}_{q0})} \sum_{k'} \overline{v_i^{k'}(\vec{r}_{q\tau})}$$

Vernachlässigt man ihre Wechselwirkung untereinander, so ist nur die Korrelation eines Ions zur Zeit t mit sich selbst zur Zeit $t+\tau$ zu berücksichtigen ($k=k'=\ell$).

$$2.17 \quad g_i(\tau) = \sum_{\ell} \overline{v_i^{\ell}(\vec{r}_{q0}) v_i^{\ell*}(\vec{r}_{q\tau})}$$

$p(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau}, \tau)$ sei die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Ion ℓ zur Zeit $t+\tau$ auf dem Platz $\hat{q}\tau$ befindet, wenn es zur Zeit t auf Platz q_0 war. $v_i^{\ell*}(\vec{r}_{q\tau})$ ist durch diese Wahrscheinlichkeit darstellbar:

$$2.18 \quad v_i^{\ell*}(\vec{r}_{q\tau}) = \sum_{q_0, \hat{q}\tau}^N p(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau}, \tau) v_i^{\ell*}(\vec{r}_{q\tau})$$

Da Ion ℓ aber nach Voraussetzung zur Zeit $t+\tau$ den Platz $q\tau$ besetzt, gilt:

$$2.19 \quad p(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau}, \tau) = \delta_{q0, q\tau}$$

Ersetzt man aber p durch den Ensemblemittelwert P , so gilt 2.19 nicht mehr, und man erhält für die Korrelationsfunktion, wobei $\sum_{\ell}^N$ durch die Ionenkonzentration $n = s/\hat{N}$ ausgedrückt wird.

$$2.20 \quad g_i(\tau) = n \sum_{q_0, \hat{q}\tau}^N \overline{v_i(\vec{r}_{q0}) v_i^*(\vec{r}_{q\tau})} P(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau}, \tau)$$

2.20 entspricht Gleichung 7. bei Torrey (8), dessen Überlegungen nun weiterverfolgt werden.

Ist die Anzahl der Platzwechsel der Ionen, die innerhalb der Zeit τ stattfinden, durch eine Poisson-Verteilung gegeben, so lässt sich P in einen zeitlichen und räumlichen Anteil zerlegen und man erhält eine exponentiell abfallende Korrelationsfunktion mit einer charakteristischen Zeit, der Korrelationszeit τ_0 .

$$2.21 \quad g_i(\tau) = n \exp(-\tau/\tau_0) \sum_{q_0, \hat{q}\tau}^N \overline{v_i(\vec{r}_{q0}) v_i^*(\vec{r}_{q\tau})} P(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau})$$

Zerlegt man $v_i(\vec{r}_q)$ in den räumlichen Mittelwert $\bar{v}_i$ und in die mit dem Gewicht $X(\vec{r}_q)$ versehene mittlere Fluktuation $\Delta\bar{v}_i$: $v_i(\vec{r}_q) = \bar{v}_i + \Delta\bar{v}_i X(\vec{r}_q)$, so erhält man nach 2.11 Übergangswahrscheinlichkeiten w_1, w_2 mit Lorentz-förmiger Frequenzabhängigkeit.

$$2.22 \quad \begin{aligned} W_1 &= (e^2 Q^2 / 8 \pi I) (n \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)) \overline{\Delta v}_1^2 P(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau}) X(\vec{r}_{q0}) X^*(\vec{r}_{q\tau}) \\ W_2 &= (e^2 Q^2 / 8 \pi I) (n \tau / (1 + 4 \omega^2 \tau^2)) \overline{\Delta v}_2^2 P(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau}) X(\vec{r}_{q0}) X^*(\vec{r}_{q\tau}) \end{aligned}$$

Dimensionalitätsabhängige Ionendiffusion wird sowohl durch die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{r}_{q0}, \vec{r}_{q\tau})$ bestimmt, als auch durch die Fluktuationen der Tensorkomponenten $\overline{\Delta v}_1, \overline{\Delta v}_2$.

Findet die Diffusion zwischen energetisch äquivalenten Plätzen statt, so ist die mittlere Verweilzeit auf allen Plätzen von gleicher Grösse und mit der Korrelationszeit τ_0 identisch. Die reziproke Korrelationszeit ist dann eine Platzwechselfrequenz oder Sprungfrequenz (ν) der Ionen.

W_1 und W_2 erreichen ein Maximum, wenn die Sprungfrequenz ν die NMR-Frequenz ω bzw. 2ω erreicht, bei höheren Sprungfrequenzen sind W_1 und W_2 frequenzunabhängig, bei tieferen frequenzabhängig:

$$2.23 \quad \begin{aligned} a. \quad W_{1,2} &\sim n / \nu \quad (\nu \gg \omega) \\ b. \quad W_{1,2} &\sim 1 / \omega \quad (\nu = \omega, \text{ bzw. } \nu = 2\omega) \\ c. \quad W_{1,2} &\sim \nu / \omega^2 \quad (\nu \ll \omega) \end{aligned}$$

Sind W_1 und W_2 experimentell bekannt, so kann mit 2.23 . die Sprungfrequenz bestimmt werden. Folgen Sprungfrequenz und Ionenkonzentration einem Arrheniusgesetz,

$$2.24 \quad \nu = \nu_0 \exp(-E_\nu / kT); \quad n = n_0 \exp(-E_n / kT)$$

so sind die entsprechenden Aktivierungsenergien nach 2.23a., c. berechenbar. Ist die Ionenkonzentration temperaturunabhängig, also nicht thermisch aktiviert, so hat $W_{1,2}(T)$ im $\log W_{1,2} - 1/T$ -Diagramm symmetrische Flanken bezüglich dem Maximum.

2.IVa Theorie von Reif

Die Ionen diffundieren dreidimensional isotrop über energetisch äquivalente Plätze.

Nach Reif und Torrey (9), (8) erhält man, wenn die Summation in 2.21 bzw. die Integration in Gleichung 7. bei Torrey (8) in drei Dimensionen ausgeführt wird, für W_1 und W_2 :

$$2.25 \quad \begin{aligned} W_1 &= 0.4 \pi I^{-1} a^{-3} (\beta e^2 Q \hbar)^2 (n \nu / \nu^2 + \omega^2) \\ W_2 &= 0.4 \pi I^{-1} a^{-3} (\beta e^2 Q \hbar)^2 (n \nu / \nu^2 + 4 \omega^2) \end{aligned}$$

(a: kürzester Abstand zwischen diffundierendem Ion und betrachtetem NMR-Kern, β : Antishielding-Faktor)

Das Verhältnis W_2/W_1 kann bei sich ändernder Sprungfrequenz nach

2.25 nur im Intervall $0.25 < \omega_2/\omega_1 < 1$ liegen. Nach Tab.2.b dominiert dann beim 5/2-Spinsystem die zweite der drei Relaxationszeiten. Also wird man experimentell beim 5/2-Spinsystem nur eine einzige Spin-Gitter-Relaxationszeit erwarten, wenn die sie verursachende Ionendiffusion durch die Theorie von Reif beschreibbar ist. Die Relaxationsrate ist nahezu durch ω_1 gegeben, denn r_2 ändert sich nur unwesentlich bei verschiedenen Sprungfrequenzen und liegt nahe bei 1. (Tab.2.c)

ν	ω_2/ω_1	r_2
$\nu \ll \omega$	0.25	0.85
$\nu = \omega$	0.4	1.0
	0.5	1.1
$\nu = 2\omega$	0.625	1.2
$\nu \gg \omega$	1.0	1.5

Tab. 2.c

(Die Erklärungen sind dem Text zu entnehmen)

Die zweidimensionale Ionendiffusion über kristallographisch äquivalente Plätze, die meist in Schichten angeordnet sind, lässt sich mit der für zwei Dimensionen "erweiterten Reif-Theorie" beschreiben. ω_1 und ω_2 sind dann von der Form 2.22 und hängen vom Orientierungswinkel des Kristalles (ϕ) bezüglich dem äusseren Magnetfeld ab (27).

$$2.26 \quad \omega_1 = (3/16)(e^2 \beta Q / \hbar a^2)^2 (\nu \nu / \omega + \nu^2) (\sin^2 \phi - 0.75 \sin^4 \phi)$$

$$\omega_2 = (3/32)(e^2 \beta Q / \hbar a^2)^2 (\nu \nu / 4 \omega^2 + \nu^2) (\cos^2 \phi + 0.375 \sin^4 \phi)$$

2.IVb Theorie von Blinc (10)

Die Ionen springen zwischen zweikristallographisch nichtäquivalenten Plätzen A,B hin und her.

Analog zu 2.20 ist die Korrelationsfunktion darstellbar:

$$2.27 \quad g_i(\tau) = \nu v_{iA} (P_A(\tau) v_{iA} + P_B(\tau) v_{iB}) \quad (i=1,2)$$

v_{iA} bzw. v_{iB} sind die Tensorkomponenten des elektrischen Feldgradienten am Ort des betrachteten NMR-Kernes, die ein Ion auf A bzw. B verursacht, und P_A und P_B die Wahrscheinlichkeiten, dass das Ion zur Zeit $t+\tau$ den Platz A bzw. B einnimmt, wenn es sich zur Zeit t auf A befand.

Die Korrelationsfunktion kann im Gegensatz zu 2.III leicht durch die Einführung der Uebergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit ω_{AB} von A nach B bzw. ω_{BA} von B nach A berechnet werden. ω_{AB} und ω_{BA} sind durch eine Versuchsfrequenz und die energetische Tiefe der Potentialmulden gegeben:

$$\begin{aligned} 2.28 \quad & \omega_{AB} = \nu_0 \exp(-E_A/kT) \quad A \text{ sei die energetisch tiefere Poten-} \\ & \omega_{BA} = \nu_0 \exp(-E_B/kT) \quad \text{tialmulde } (E_A > E_B). \end{aligned}$$

und sind mit P_A und P_B in einer Mastergleichung verknüpft:

$$\begin{aligned} 2.29 \quad & \frac{d}{dt} P_A = \omega_{BA} P_B - \omega_{AB} P_A \\ & \frac{d}{dt} P_B = \omega_{AB} P_A - \omega_{BA} P_B \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktion hat wie 2.21 eine exponentielle Zeitabhängigkeit, und für die quadrupolaren Uebergangswahrscheinlichkeiten erhält man:

$$\begin{aligned} 2.30 \quad & \omega_1 = (2e^2 Q^2 / 8\hbar^2 I) \overline{\Delta v}_1^2 (\tau_0 / 1 + \omega^2 \tau_0^2) 4a / (1+a)^2 \\ & \omega_2 = (2e^2 Q^2 / 8\hbar^2 I) \overline{\Delta v}_2^2 (\tau_0 / 1 + 4\omega^2 \tau_0^2) 4a / (1+a)^2 \end{aligned}$$

Die Korrelationszeit τ_0 ist durch die Uebergangswahrscheinlichkeiten ω_{AB} und ω_{BA} bestimmt:

$$2.31 \quad \tau_0^{-1} = \omega_{AB} + \omega_{BA}$$

Bei ausgeprägter Inäquivalenz der Potentialmulden ($E_A \gg E_B$) wird τ_0 nahezu vollständig durch die Uebergangswahrscheinlichkeit von der höheren zur tieferen Mulde ω_{BA} gegeben. In diesem Falle ist die Verweilzeit auf B sehr kurz im Vergleich zu der auf A; die Frequenz Ω des Hin- und Zurückspringens von $A \rightarrow B \rightarrow A$ ist daher identisch der reziproken Verweilzeit auf A, der Uebergangswahrscheinlichkeit ω_{AB}

$$2.32 \quad \Omega = \nu_0 \exp(-E_A/kT)$$

und keinesfalls gleich der inversen Korrelationszeit τ_0^{-1} .

Ist $E_A > 2E_B$, so haben ω_1 und ω_2 in der Hochtemperaturnäherung ($\omega_{BA} \gg \omega_{AB} \gg \omega$) eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, denn sie nehmen im Gegensatz zu 2.22, 2;23, 2.25 und 2.26 ständig mit steigender Temperatur zu.

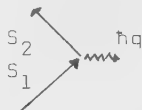
$$2.33 \quad \left. \begin{aligned} \omega_1 &= (e^2 Q^2 / 8\hbar^2 I) \overline{\Delta v}_1^2 \omega_{AB} / \omega_{BA}^2 \\ \omega_2 &= (e^2 Q^2 / 8\hbar^2 I) \overline{\Delta v}_2^2 \omega_{AB} / \omega_{BA}^2 \end{aligned} \right\} \sim \exp(-(E_A - 2E_B)/kT)$$

Sind die Feldgradientenfluktuationen $\overline{\Delta v}_1$ und $\overline{\Delta v}_2$ von etwa gleicher Grösse, so ist $\omega_1 \approx \omega_2$ und für das 5/2-Spinsystem dominiert nach 2.1Va, Tab. 2.b ebenfalls nur eine einzige Spin-Gitter-Relaxationszeit.

2.V Spin-Gitter-Relaxation durch Phononen

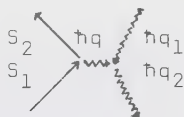
Phononen erzeugen ebenfalls Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten und bewirken nach 2.11 die Spin-Gitter-Relaxation eines betrachteten NMR-Kernes. Die Energie, die dem Kernspinsystem zugeführt wird, kann durch Ramanprozesse (11) auf das Phononensystem übertragen werden:

1. direkter Ramanprozess



Der Spinzustand S_1 wird durch Emission eines Phonons $\hbar q$ in den Zustand S_2 gestreut.

2. anharmonischer Ramanprozess (*)



Der Spin ändert seinen Zustand von S_1 nach S_2 durch Emission eines virtuellen Phonons $\hbar q$, welches durch Anharmonizitäten des Gitterpotentials unter Absorption bzw. Emission eines Phonons $\hbar q_1$ bzw. $\hbar q_2$ zerfällt.

Der direkte Ramanprozess ist für die NMR bedeutungslos, da das emittierte Phonon $\hbar q$ mit einer Frequenz im MHz-Bereich aus akustischen Zweigen nahe $k=0$ stammt, wo die Phononenzustandsdichte gering ist.

Im Gegensatz dazu stehen dem anharmonischen Ramanprozess alle Phononen des gesamten Spektrums zur Verfügung. Die an der Spin-Gitter-Relaxation beteiligten Phononen $\hbar q_1$, $\hbar q_2$ und $\hbar q$ müssen wegen Energie- und Impulserhaltung demselben Phononenzweig bei gleichem k -Wert angehören. (Der Impuls des virtuellen Phonons $\hbar q$ ist gegenüber dem seiner beiden Partner zu vernachlässigen, da seine Frequenz in MHz-Bereich liegt.)

Niederenergetische optische Phononenzweige geben einen dominierenden Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation, da sie eine hohe Zustandsdichte bei allen k -Werten haben, und wegen ihrer geringeren Energie mehr virtuelle Phononen im Radiofrequenzbereich ermöglichen.

* gewöhnlicher Ramanprozess siehe (11)

Die Theorie von Armstrong zeigt (11) (45), dass die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_{1p}$, verursacht durch niederenergetische optische Zweige, durch

$$2.34 \quad 1/T_{1p} \sim T^2/\bar{\omega}_p^5$$

gegeben ist, wobei $\bar{\omega}_p$ eine über die Brillouin-Zone gemittelte Phononenfrequenz ist.

Da $1/T_{1p}$ bei Abnahme von $\bar{\omega}_p$ stark zunimmt, dient 2.34 zur Dedektierung von soft-modes (11, 46).

3. Theorie des Phasenüberganges von der normalionenleitenden in die superionenleitende Phase

Eine grosse Anzahl Superionenleiter hat eine normalionenleitende Tieftemperaturphase: AgI , RbAg_4I_5 , CuI etc.. Der Phasenübergang in die superionenleitende Phase wurde in den letzten Jahren theoretisch behandelt: ein phänomänologisch thermodynamisches Modell wandten Rice, Strässler und Toombs (12), sowie Hubermann (14) und Gurevich (13) an. Das mikroskopische Modell von Lam und Bunde verifiziert teilweise die Ergebnisse von Rice, Strässler und Toombs (15).

Die in diesem Abschnitt entwickelte Theorie dieses Phasenüberganges basiert ebenfalls auf einem thermodynamischen Modell und folgt zum Teil den Ausführungen der oben genannten Autoren. Die aus NMR-Daten berechnete Konzentration und Sprungfrequenz der Ag^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen in AgI ist nicht mit der Theorie von Rice, Strässler und Toombs zu erklären. (4.XI, Fig.4.h) Eine Uebereinstimmung mit den NMR-Ergebnissen ist nur zu erzielen, wenn man in der molaren freien Energie (3.1) zusätzlich die Wechselwirkung der Ionen auf Zwischengitterplätzen untereinander durch eine Entropiereduktion S_x berücksichtigt.

Weiterhin ist zu bedenken, dass bei sämtlichen oben genannten Superionenleitern der Phasenübergang mit einer Änderung der Gitterenergie und der chemischen Bindungsenergie verbunden ist. Die theoretische Unzugänglichkeit dieser Energien, sowie der Entropiereduktion im Falle hoher Ionenkonzentration führt zu einer Beschränkung der Theorie ausschliesslich auf die normalionenleitende Phase. Trotzdem kann gezeigt werden, dass die normalionenleitende Phase ab einer bestimmten kritischen Ionenkonzentration nicht mehr existent ist, und ein Phasenübergang erster Ordnung stattfinden muss.

Eine wesentliche Schwäche der Theorie ist die Tatsache, dass die Ion-Ion-Wechselwirkung nur in der Entropie und nicht durch eine zusätzliche freie Energie berücksichtigt wird, wie es bei der Ion-Gitter-Wechselwirkung der Fall ist.

Das primäre Ziel ist die Berechnung der Ionenkonzentration auf Zwischengitterplätzen im thermischen Gleichgewicht, des Ordnungsparameters. Man startet daher von der molaren freien Energie, die

von der normierten Ionenkonzentration ($g=n/N$), der relativen Volumenänderung des Kristalles ($u=\Delta V/V$) und der Temperatur (T) abhängt:

$$3.1 \quad F(g, u, T) = U(g) - T(S_K(g) - S_x(g)) + C(g, u) + \Delta F_{St}(g, u)$$

$U(g)$ -die innere Energie- ist durch die Aktivierungsenergie ϵ_0 bestimmt, die das Ion für das Erreichen eines Zwischengitterplatzes benötigt ($U=g\epsilon_0$).

$\Delta F_{St}(g, u)$ -die Änderung von Gitterenergie und chemischer Bindungsenergie am Phasenübergang- ist nur in der superionenleitenden Phase zu berücksichtigen.

$C(g, u)$ -die Kompressionsenergie- beschreibt die Wechselwirkung der Ionen auf Zwischengitterplätzen mit dem mechanischen Spannungsfeld des Kristalles und repräsentiert die Ion-Gitter-Wechselwirkung. Die Kompressionsenergie entsteht durch die Volumenreduktion des Kristalles, die die Ionen auf Zwischengitterplätzen verursachen. In der normalionenleitenden Phase ($g, u \ll 1$) wird $C(g, u)$ durch die Molekularfeldnäherung dargestellt (12).

$$3.2 \quad C(g, u) = \chi g u + 0.5 \Omega u^2$$

χg ist eine dem hydrostatischen Druck analoge Grösse, Ω ein elastischer Modul. Im Falle des AgI ist diese Näherung in der superionenleitenden Phase wegen der 6% Volumenänderung des Kristalles am Phasenübergang nicht zulässig.

$S_K(g)$ -die Konfigurationsentropie- besteht aus der Konfigurationsentropie der Ionen auf Zwischengitterplätzen und der Fehlstellen auf regulären Gitterplätzen.

$$3.3 \quad S_K(g) = 2k [-g \ln g - (1-g) \ln (1-g) + \frac{1}{2} g \ln g] \quad (*)$$

3.3 ist mit dem entsprechenden Ausdruck in (12') identisch, die Faktoren 2 und 1/2 berücksichtigen zusätzlich die Verteilung der Fehlstellen.

$S_x(g)$ -die Entropiereduktion- die die Ion-Ion-Wechselwirkung berücksichtigt. In der normalionenleitenden Phase ($g \ll 1$) wird $S_x(g)$ bis zum quadratischen Glied entwickelt.

* g : Anzahl der Zwischengitterplätze pro Kation.

$$3.4 \quad S_x(g) = p_1 g + p_2 g^2$$

3.4 ist in der superionenleitenden Phase ebenfalls nicht gültig, denn die Gesamtentropie sollte auf einer Verteilungstatistik der Ionen gründen, die ihre Korrelation untereinander berücksichtigt.

Zusammenfassend stellt sich die freie Energie in normal- und superionenleitender Phase (Index N bzw. S) wie folgt dar:

$$F_N(g_N, u, T) = \epsilon_{SN} - 2kT \left[(-g_N \ln g_N - (1-g_N) \ln (1-g_N) + 0.5 g_N \ln g) - 0.5 k^{-1} [p_1 g_N + p_2 g_N^2] \right] + g_N u + 0.5 \Omega u^2$$

3.5

$$F_S(g_S, u, T) = \epsilon_{SS} - T [S_K(g_S) - S_x(g_S)] + C_S(g_S, u) + \Delta F_{St}(g_S, u)$$

Um eine stabile Kationenanordnung bei $T=0$ zu gewährleisten, muss die Bedingung:

$$3.6 \quad F(T=0, g=0) < F(T=0, g>0)$$

erfüllt sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenkonzentration im thermischen Gleichgewicht wird durch Minimalisieren der freien Energie bezüglich g und u gefunden. In der normalionenleitenden Phase ist $g_{ON}(T)$ implizit durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$3.7 \quad \epsilon_{0eff} \equiv \epsilon_0 - g_{ON}(\lambda - 2p_2 T) = 2kT \ln [g^{1/2} (1 - g_{ON}) g_{ON}^{-1} \exp(-p_1/2k)]$$

$$\lambda = g^2 / \Omega$$

3.7 zeigt, dass die wahre Aktivierungsenergie ϵ_0 mit steigender Temperatur durch vermehrte Defektbildung um $g_{ON}(\lambda - 2p_2 T)$ zur effektiven Aktivierungsenergie ϵ_{0eff} vermindert wird.

Der 3.7 entsprechende Ausdruck bei Rice, Strässler und Toombs(12) lautet:

$$3.8 \quad \epsilon_{0eff} = \epsilon_0 - g_{ON}^{\lambda} = 2kT \ln [g^{1/2} (1 - g_{ON}) g_{ON}^{-1}]$$

Das Auftreten eines Phasenüberganges 1. Ordnung wird aus dem Verlauf von $g_{ON}(T)$ ersichtlich (Fig.3.a). Bei entsprechender Wahl der Parameter p_1 , p_2 und λ gibt 3.7 oberhalb einer bestimmten Temperatur T_c keine Lösung mehr für g_{ON} . Die Ionenkonzentration

in der normalionenleitenden Phase, in Fig.3.a durch den unteren Ast dargestellt (Minimum der freien Energie), erreicht bei T_c einen kritischen Wert g_c und springt dann zu einem viel grösseren Wert, über den aber, aus Unkenntnis der freien Energie in der superionenleitenden Phase, keine Aussage gemacht werden kann. Sind die kritische Ionenkonzentration g_c , die Phasenübergangstemperatur T_c und die Aktivierungsenergie ϵ_0 experimentell bekannt, so kann λ in Funktion der Parameter p_1 und p_2 berechnet werden:

$$3.9 \quad \lambda = [\epsilon_0 - 2kT_c [\ln [g^{1/2}(1-g_c)g_c^{-1} \exp(-p_1/2k) \exp(-g_c p_2/k)]]] g_c^{-1}$$

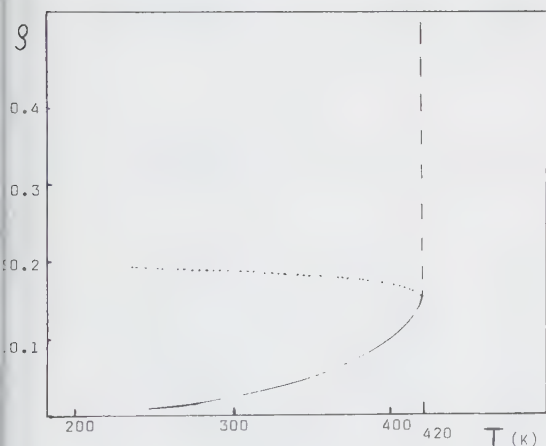


Fig. 3.a

Normierte Ionenkonzentration (g_{cN}) in Funktion der Temperatur nach 3.7, 3.9 berechnet bei einer Wahl der Grössen: $\epsilon_0 = 0.192 \text{ eV}$,

$T_c = 420 \text{ K}$, $g_c = 0.15$, $g = 2$,

$\exp(-p_1/2k) = 0.5473$,

$\exp(-p_2/k) = 0.0179$.

g_{cN} wird durch die durchgezogene Linie dargestellt. (Minimum der freien Energie). Die punktierte Linie ist einem Maximum der freien Energie zuzuordnen.

4 Silberjodid

Einleitung

Silberjodid ist seiner einfachen Struktur wegen einer der am meisten studierten Superionenleiter (16 bis 22). Die Superionenleitfähigkeit dieser Substanz muss im Zusammenhang mit der kritischen Ionizität der chemischen Bindung gesehen werden (24). Die Koordinationszahl kann sich sprunghaft von 4 auf 6 bei bestimmten Temperaturen und Drücken ändern, da sich der kovalente Anteil der Ag-I-Bindung gegenüber dem ionischen mit zunehmendem Druck und Temperatur verringert. (23). Silberjodid existiert daher in einer Anzahl verschiedener Phasen (25).

Normalionenleitendes β -AgI (Wurtzitstruktur, Koordinationszahl 4) wandelt sich bei 420K und 1 bar in superionenleitendes α -AgI um (kubisch raumzentrierte Struktur, Koordinationszahl 6) (16). Der Phasenübergang ist von 1. Ordnung. Die Ag^+ -Ionenleitfähigkeit nimmt beträchtlich zu (Fig.0.a), (19).

Daneben gibt es weitere normalionenleitende Niederdruckphasen - γ -AgI (Zinkblendestruktur) (31) und diverse AgI-Polytypen (28 - 31). Für Drücke $P > 4 \text{ kbar}$ existiert AgI in der NaCl-Struktur (33, 34) und ist in seinen physikalischen Eigenschaften den übrigen Silberhalogeniden recht ähnlich. Einen Überblick der verschiedenen Hochdruckphasen vermittelt das Phasendiagramm in Referenz (25),

Das Ziel der Abhandlung über Silberjodid ist, mit NMR-Methoden Festkörpereigenschaften des β -AgI und der verschiedenen AgI-Polytypen zu erforschen.

- Aussagen über die Dynamik der Ag^+ -Ionen-Diffusion und des Phasenüberganges (420K) ermöglicht die Spin-Gitter-Relaxationszeit (35).
- Strukturbestimmungen und Stabilitätsbetrachtungen der AgI-Polytypengelingen mit der Quadrupolkopplungskonstanten (28).

4.I Struktur

a. β - AgI

In der hexagonalen Einheitszelle der Wurtzitstruktur (Raumgruppe $P6_3mc$) (Fig.4.a) haben die Jod- und Silberatome die folgenden Koordinaten: Ag: $(0,0,z)$, $(1/3,2/3,1/2+z)$; J: $(0,0,0)$, $(1/3,2/3,1/2)$. ($z=0.6253$) (22) Die Zellenabmessungen betragen: $a=b=4.592\pm0.004\text{\AA}$, $c=7.510\pm0.004\text{\AA}$. Jod als auch Silber bilden jeweils 4 chemische Bindungen mit einer Länge von $2.814\pm0.004\text{\AA}$. Die Einheitszelle enthält vier Silber-Zwischengitterplätze: zwei äquivalente Oktaederplätze $(1/3,2/3,1/4)$; $(1/3,2/3,3/4)$ und zwei ebenfalls äquivalente Tetraederplätze $(2/3,1/3,2/3)$; $(1,0,1-z)$. Die Oktaederplätze sind in Kanälen parallel zur c-Achse angeordnet; die Tetraederplätze stellen die Verbindung zu den Kanälen untereinander her. (21) Der Tetraederplatz hat mit $1.88\text{\AA}$ einen sehr geringen Abstand vom regulären Ag-Gitterplatz.

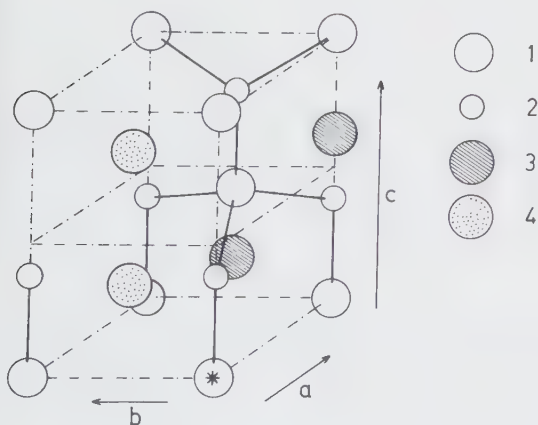


Fig. 4.a Einheitszelle von β -AgI. 1.Jodatom, 2.Silberatom, 3. tetraedrischer Zwischengitterplatz, 4.oktaedrischer Zwischengitterplatz. Der Koordinatenursprung befindet sich im Zentrum des mit einem Stern markierten Jodatoms.

b. α -AgI

Die Einheitszelle des kubisch raumzentrierten Joduntergitters (Raumgruppe O_h^8) hat die Abmessungen $a=5.046\pm 0.002\text{\AA}$ (17). Die Ag^+ -Ionen halten sich auf vielen energetisch äquivalenten Zwischengitterplätzen auf, bevorzugt auf den sogenannten d-Zwischengitterplätzen (50) und bewirken so die extrem hohe Ionenleitfähigkeit.

Das kubisch raumzentrierte Joduntergitter entsteht durch Verschiebung der Jodlagen in β -AgI in Richtung der Schwingungsamplitude des 2meV-Phononenzweiges (110-Richtung). Der reguläre Ag-Platz, der Tetraeder- und der Oktaederplatz in β -AgI gehen in d-Zwischengitterplätze der α -Phase über (41).

c. γ -AgI, AgI-Polytypen

Die Einheitszelle der kubischen Zinkblendestruktur (Raumgruppe F_{43m}) hat die Abmessungen $a=6.47\text{\AA}$ (31).

AgI-Polytypen enthalten periodische Stapelfolgen, die durch "Kombination" von Wurtzit- und Zinkblendestruktur darstellbar sind. (47) Die Einheitszellen des β -AgI und der Polytypen unterscheiden sich in ihrer Höhe c, die durch die Ausdehnung der Stapelfolge in Richtung der c-Achse gegeben ist. Bekannt sind bisher die Polytypen: 4H, 12H, 24H, 40H, 80H (28); 8H, 12H, 16H (30) und 21R (32).

4.II Kristallzucht

AgI-Einkristalle werden aus wässriger Lösung von AgI und KI durch langsames gezieltes Verdünnen mit Wasser dargestellt (36). Man erhält hexagonale Pyramiden oder Prismen bis zu 10mm Länge und 5mm im Durchmesser. Die Einkristalle existieren nicht nur in der β -Phase (2H-Polytyp), sondern auch als 4H-, 12H-, 24H-, 40H- und 80H-Polytyp. Bemerkenswert ist, dass die verschiedenen Polytyp-Einkristalle gleichzeitig im selben Zuchtgefäß wuchsen. Eine gezielte Darstellung genau definierter Polytyp-Einkristalle scheint daher nicht möglich. Vom Brown-Boveri-Forschungslabor wurden uns diverse Proben der oben genannten Grösse zur Verfügung gestellt.

Czochralsky- und Bridgemanverfahren (39) kommen für die Darstel-

lung von β -AgI nicht in Frage. Ein solcher, aus der Schmelze gezüchtete Einkristall läge zunächst in der α -Phase vor und wird beim Unterschreiten der Phasenumwandlungstemperatur (420K) durch eine 6%-ige Dichteabnahme zerstört. Aus denselben Gründen kann ein β -AgI-Einkristall nicht in die α -Phase als Einkristall hinübergerettet werden.

4.III Messmethode

Das ^{127}I -Spektrum (5/2-Spinsystem) der verschiedenen AgI-Kristalle ist in mehrere Zentralsignale und Satellitenpaare aufgespalten und erstreckt sich über 0.5 Tesla bzw. 5MHz. Typische Spektren der Zentrallinien zeigt Fig. 4.b: 1. ist dem β -AgI, 2. und 3. verschiedenen AgI-Polytypen zuzuordnen, wie Abschnitt 4.IV bzw. 4.XIII zeigt.

An sämtlichen AgI-Proben - β -AgI und den verschiedenen Polytypen - wurden im Temperaturbereich $100\text{K} < T < 419\text{K}$ die folgenden NMR-Messungen ausgeführt:

Am Breitlinienspektrometer wurde die Magnetfeldposition der verschiedenen ^{127}I -Resonanzen in Abhängigkeit von Temperatur und Kristallorientierung (c-Achse) bezüglich dem äusseren Magnetfeld H_0 gemessen, ($\Phi = \angle c, H_0$) ferner bei den Polytypen die Intensitätsverhältnisse der Zentralsignale derselben Probe.

Bei β -AgI wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 des Zentralsignales ihrer Kürze wegen ($30\mu\text{s} < T_1 < 4000\mu\text{s}$) ausschliesslich mit der $\pi - \pi/2$ -Pulssequenz bestimmt, und zwar für die NMR-Frequenzen 12.4MHz und 18MHz in verschiedenen Kristallorientierungen. Wegen der grossen Aufspaltung des gesamten Spektrums regt der π -Puls nur die Zentrallinie an. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2^* wurde aus dem Zerfallssignal der Kernspinmagnetisierung nach einem $\pi/2$ -Puls und aus der Linienbreite des fouriertransformierten Signals ermittelt.

4.IV Messergebnis β -AgI

a. Quadrupolkopplungskonstante

Statische Quadrupolwechselwirkung bestimmt die Magnetfeldposition aller ^{127}I -Linien in β -AgI.

Die Position der Zentrallinie und die Aufspaltung des inneren (*) Satellitenpaares in Abhängigkeit der Kristallorientierung (Φ) ist

* Das äussere Satellitenpaar ist nicht nachweisbar.

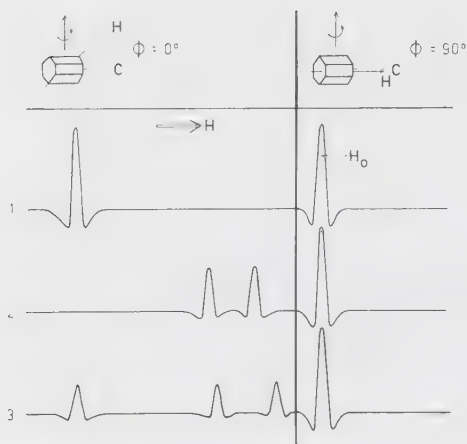


Fig. 4.b
 ^{127}I -Spektren der Zentrallinien des β -AgI (2H-Polytyp) 1., des 4H-AgI-Polytyps 2. und des 12H-AgI-Polytyps 3. in den Kristallorientierungen $\phi=0$ und $\phi=90^\circ$.
 H_0 : Magnetfeldposition der unverschobenen Jodresonanz.

exakt durch (2.7), (Fig.4.c) bzw. (2.6) gegeben und liefert dieselben Werte der Quadrupolkopplungskonstanten (40). Nach (2.6) und (2.7) verschwindet der Asymmetrieparameter, was wegen der axialsymmetrischen Lage des Jod-Atoms in der Wurtzitstruktur verständlich ist.

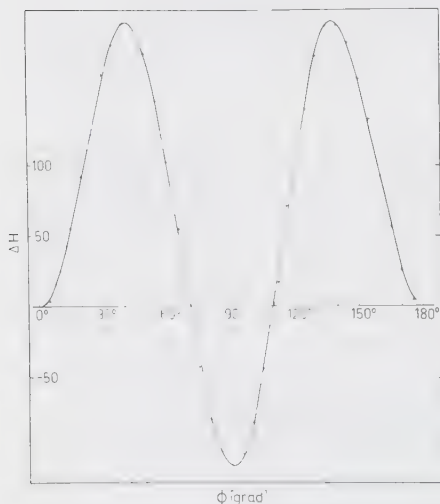


Fig. 4.c
 Resonanzverschiebung ΔH der Zentrallinie in β -AgI (gegenüber der unverschobenen Jodresonanz (H_0)) in Abhängigkeit der Kristallorientierung (ϕ). Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung (2.7).

Die Quadrupolkopplungskonstante ist nahezu temperaturunabhängig und nimmt erst im Bereich des Phasenüberganges (420K) ab (Fig. 4.d). Ihr Wert bei Raumtemperatur 7.96 MHz (40) charakterisiert die Wurtzitstruktur (4.XII, Tab.4.m).

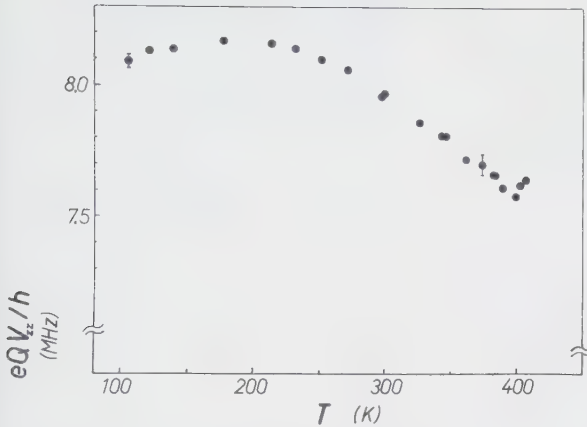


Fig. 4.d

Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten (eQV_{zz}/h) in β -AgI.

b. Spin-Spin-Relaxationszeit (T_2^*)

Das Zerfallssignal hat für $T > 360K$ eine exponentielle Zeitabhängigkeit; bei tieferen Temperaturen ($T < 360K$) zeigen sich demgegenüber Abweichungen: das fouriertransformierte Signal ist nicht mehr Lorentz-förmig, jedoch auch nicht Gauss-förmig.

Die Spin-Spin-Relaxationszeit, die oberhalb 360K aus dem Zerfallssignal, darunter aus der Linienbreite bestimmt wurde, besteht aus zwei Beiträgen (Fig. 4.e): bei hohen Temperaturen dominiert ein orientierungsunabhängiger, bei tiefen Temperaturen ein orientierungsabhängiger und in der Temperatur konstanter Anteil der Spin-Spin-Relaxationsrate. Genauer betrachtet ist der Tieftemperaturanteil keine wahre Spin-Spin-Relaxationsrate, sondern ein Beitrag der statischen Linienverbreiterung durch Quadrupolwechselwirkung, da sich bei den dafür charakteristischen Winkeln $\phi = 41^\circ$, $\phi = 90^\circ$ und $\phi = 0^\circ$ extremale Linienbreiten ergeben (2.7).

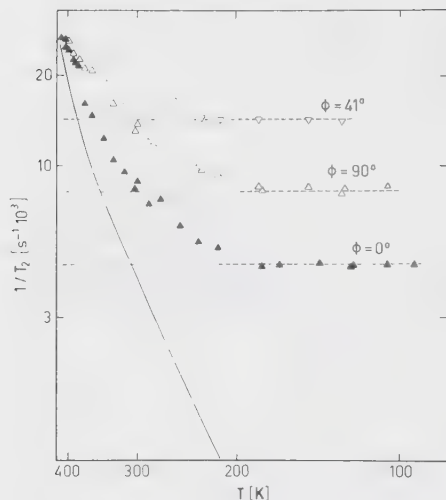


Fig. 4.e

Temperaturabhängigkeit der Spin-Spin-Relaxationsrate ($1/T_2$) in β -AgI. Die ausgezogene Linie zeigt den Hochtemperatur-, die unterbrochene den orientierungsabhängigen Tief-temperaturanteil.

c. Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1)

Die Erholung der Kernspinnmagnetisierung hat im gesamten Temperaturbereich eine exponentielle Zeitabhängigkeit. Die daraus resultierende einzige Spin-Gitter-Relaxationszeit (Fig. 4.f) beruht auf Quadrupolwechselwirkung, denn sie beträgt je nach Temperatur 10^{-3} s - 10^{-5} s.

Da der orientierungsunabhängige Anteil der Spin-Spin-Relaxationsrate (Fig. 4.e) von etwa gleicher Grösse ist, zudem das gesamte Spektrum mit allen Satelliten sich über mehrere dTesla ausdehnt, existiert keine Spintemperatur und die in (2.) dargestellte Theorie des 5/2-Spinsystemes gelangt zur Anwendung. Danach ist eine einzige Spin-Gitter-Relaxationszeit, wie das Experiment zeigt, nur für $\omega_2/\omega_1 \leq 1$ (Tab 2c) möglich. Die in Abschnitt 4.VI und 4.VII dargestellten Anteile der Spin-Gitter-Relaxation erfüllen diese Voraussetzung (2.IVa, 2IVb).

Mit zunehmender Temperatur erreicht $1/T_1$ ein Maximum und steigt unmittelbar am Phasenübergang (420K) erneut steil an. $1/T_1$ ist frequenzunabhängig bis 250K, darüber bis 416K bei den NMR-Frequenzen 12.4MHz und 18MHz deutlich verschieden und am Phasenübergang erneut frequenzunabhängig. $1/T_1$ ist im gesamten Temperaturbereich isotrop, die Kristallorientierung bezüglich dem äusseren

Magnetfeld ist ohne Einfluss.

Bei insgesamt drei zur Verfügung stehenden Kristallen wurde keine Probenabhängigkeit festgestellt, ferner ist T_1 bis 419K völlig reversibel bei zyklischen Temperaturänderungen.

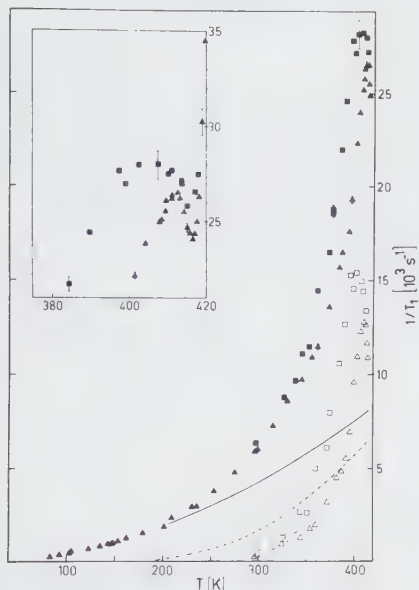


Fig. 4.f

Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate ($1/T_1$) in β -AgI.

Ausgefüllte Symbole: experimentelle Daten für 12.4MHz■ bzw. 18MHz.▲

Offene Symbole: experimentelle Daten nach Subtraktion des Anteils der Spin-Gitter-Relaxationsrate der Phononen ($1/T_{1P}$, unterbrochene Linie) und der kurzreichweitigen Diffusion ($1/T_{1K}$, unterbrochene Linie). Der Anteil der langreichweitigen Diffusion ($1/T_{1L}$) ist ebenfalls durch die offenen Symbole dargestellt. Die punktierte Linie dient zur Führung des Auges.

4.V Ueberblick Über Auswertung und Diskussion der Spin-Gitter-Relaxation

Die gemessenen Spin-Gitter-Relaxationsraten lassen sich bis 415K in drei Anteile aufspalten (Fig. 4.f):

$$4.1 \quad 1/T_1 = 1/T_{1P} + 1/T_{1K} + 1/T_{1L}$$

Relaxation durch Ramanprozesse der Phononen (T_{1P}), frequenzunabhängige Relaxation durch kurzreichweitige (Index K) Diffusion der Ag^+ -Ionen (T_{1K}), frequenzabhängige durch langreichweitige (Index L) isotrope Diffusion der Ag^+ -Ionen (T_{1L}).

Unmittelbar am Phasenübergang ($T > 415K$) wird T_1 zwar noch durch diese drei Relaxationsprozesse verursacht, kann aber nicht mehr in T_{1K} und T_{1L} separiert werden (4.X). Das Schmelzen des Ag-

Untergitters erklärt die aussergewöhnliche Temperaturabhängigkeit von T_1 im eben genannten Temperaturbereich (4.X).

Die Auswertung in Abschnitt 4.VI, 4.VIIa,b hat die folgenden Ziele: Charakterisierung der Phononen, die für T_{1p} verantwortlich sind; Beschreibung der Diffusionsprozesse der Ag^+ -Ionen durch deren Sprungfrequenzen, Konzentrationen und Aktivierungsenergien.

In Abschnitt 4.VIII werden die verschiedenen, in AgI möglichen Diffusionsprozesse mit den Ergebnissen des Abschnittes 4.VII diskutiert, was die Berechnung der Potentialmuldentiefen und Barrierenhöhen der Gitter- und Zwischengitterplätze ermöglicht. Ferner lässt sich die ionische Leitfähigkeit durch die beiden oben genannten Diffusionsprozesse erklären (4.IX).

Das thermodynamische Modell des Phasenüberganges in die superionenleitende Phase (3.) erklärt in Abschnitt 4.XI die Temperaturabhängigkeit von Sprungfrequenz und Konzentration der Ag^+ -Ionen beim langreichweitigen Diffusionsprozess und das Schmelzen des Ag-Untergitters.

4.VI Spin-Gitter-Relaxation durch Phononen (T_{1p})

Die experimentellen T_1 -Daten erfüllen für $80K < T < 200K$ sehr genau das für Phononen charakteristische T^2 -Gesetz (2.V), (Fig.4.g), die geforderte Frequenz- und Orientierungsunabhängigkeit wurde experimentell beobachtet. Die Anpassung ergibt:

$$4.2 \quad 1/T_{1p} = 1.5 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ (s}^{-1}K^{-1}\text{)}$$

β -AgI hat einen niederenergetischen optischen Phononenzweig von nur 2meV mit sehr flacher Dispersion, mit hoher Phononenzustandsdichte und infolge von Gitteranharmonizitäten mit intensiver Phonon-Phonon-Kopplung. (41). Da die übrigen Phononenzweige wesentlich höhere Energie haben, die akustischen Zweige bei $k \approx 0$ aber geringe Zustandsdichte, wird die Spin-Gitter-Relaxation im wesentlichen durch den 2meV-Zweig mittels anharmonischem Ramanprozess (2.V) bestimmt (*). Die Schwingungsamplituden dieses

* Niederenergetische Rotationsmoden der Oktaeder in Perowskitstrukturen haben ähnlich intensive Spin-Gitter-Relaxationsraten zur Folge (46).

niederenergetischen Zweiges sind erheblich grösser als die eines normalen Phononzweiges; die daraus resultierenden Feldgradientenfluktuationen bewirken eine weitere Zunahme der Relaxationsrate.

Die Frequenz des 2meV-Zweiges ist bei allen k-Werten im gesamten Temperaturbereich $80\text{K} < T < 419\text{K}$ konstant, denn die Position der entsprechenden Ramanlinie (17cm^{-1}) zeigt bis 419K keine Temperaturabhängigkeit (25,44), und nach den Neutronenstreuexperimenten (43) schwanken die Phononenenergien bis zu Wellenvektoren $k = 2.2\text{\AA}^{-1}$ nur innerhalb der Fehlergrenzen von $2.5 \pm 0.1\text{meV}$ bei 300K zu $2.35 \pm 0.1\text{meV}$ bei 415K. T_{1p} wird daher gemäss (2.34) im gesamten Temperaturbereich $80\text{K} < T < 419\text{K}$ durch das extrapolierte T^2 -Gesetz beschrieben (Fig. 4.f), denn die über alle k-Werte gemittelte Phononenfrequenz $\bar{\omega}_p$ ist konstant.

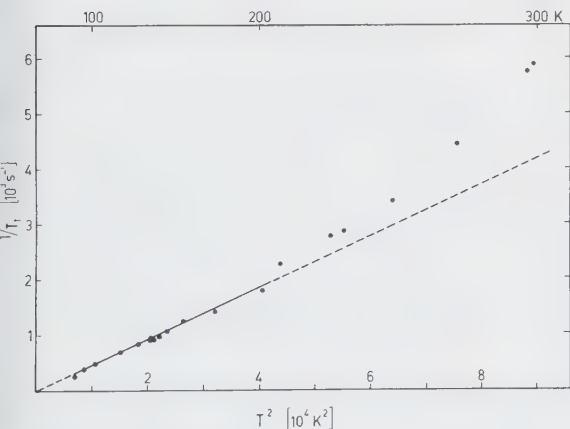


Fig. 4.9

Tieftemperaturdaten der Spin-Gitter-Relaxationsrate in β -AgI. Die ununterbrochene Linie repräsentiert die Anpassung 4.2.

4.VII Spin-Gitter-Relaxation durch Diffusion

Die genaue Kenntnis des Phononenanteils der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1p} (4.2) ermöglicht das Separieren (4.1) der experimentell ermittelten T_1 -Daten. Der Anteil $1/T_1 - 1/T_{1p}$ ist nicht durch einen einzigen Diffusionsprozess der Ag^+ -Ionen zu erklären, denn die Frequenzabhängigkeit von $1/T_1 - 1/T_{1p}$ (Fig. 4.f) verletzt das ω^2 -Gesetz (2.23). Es bedarf daher der eingangs erwähnten zwei Diffusionsprozesse.

a. Frequenzunabhängige Spin-Gitter-Relaxation (T_{1K})

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_{1K}$ ist für $T < 300K$ direkt durch $1/T_1 - 1/T_{1P}$ gegeben und lässt sich wie folgt anpassen:

$$4.3 \quad 1/T_{1K} = 2.20 \cdot 10^5 \exp(-0.127 eV/kT) \text{ (Hz)}$$

Abschnitt 4.VIIb zeigt, dass T_{1K} sogar bis 415K gemäss (4.3) darstellbar ist (Fig.4.f).

Ein Diffusionsprozess, dessen Relaxationsrate frequenzunabhängig ist und exponentiell mit der Temperatur zunimmt, kann durch die Blinc-Theorie (*) (2.33) beschrieben werden und besteht in raschem Hin- und Herspringen zwischen zwei energetisch nicht äquivalenten Potentialmulden U_R und U_T (**). Die Aktivierungsenergie in 4.3 ist dann durch die energetische Tiefe der Mulden gegeben.

$$4.4 \quad U_R - 2U_T = 0.127 eV$$

Die Betrachtungen in Abschnitt 4.VIII ergeben: $U_R = 0.27 \pm 0.02 eV$ und $U_T = 0.07 \pm 0.02 eV$.

Die Korrelationszeit dieses frequenzunabhängigen Diffusionsprozesses (2.31) wird wegen der ausgeprägten Inäquivalenz von U_R und U_T nur durch die Uebergangswahrscheinlichkeit W_{TP} gegeben. Liegt die W_{TR} und W_{RT} bestimmende Versuchsfrequenz zwischen 10^{11} und 10^{12} Hz, so erhält man für die reziproke Korrelationszeit Werte von 10^{10} bis 10^{11} Hz, die erheblich über dem Radiofrequenzbereich liegen und so die Frequenzunabhängigkeit dieses Diffusionsprozesses nochmals unterstreichen.

Obwohl die reziproke Korrelationszeit dieses Diffusionsprozesses sehr hoch ist, kann die Platzwechselfrequenz (2.32) ($R \rightarrow T \rightarrow R$) um Größenordnungen tiefer liegen.

T_{1K} ist unabhängig von einer thermisch aktivierten Ionenkonzentration; deren Aktivierungsenergie erschiene im Exponent von 4.3 und man erhielte für U_R und U_T unrealistisch kleine Werte.

Aus der Orientierungsunabhängigkeit von T_{1K} ist zu folgern, dass der räumliche Abstand der Potentialmulden sehr gering sein muss.

* Die Blinc-Theorie fand bei der Erklärung der frequenzunabhängigen Spin-Gitter-Relaxationszeit im Superionenleiter β -LiAlSO₄ eine erfolgreiche Anwendung (51).

** Index R, T siehe 4.VIII

b. Frequenzabhängige Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_{1L})

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_{1L}$ (Fig.4.f), die man nach 4.1, 4.2 und 4.3 berechnet, ist, wie dieser Abschnitt zeigt, durch die Theorie von Reif (2.25) darstellbar. Die erfolgreiche Anwendung dieser Theorie gründet darauf, dass T_{1L} orientierungsunabhängig, also dreidimensional isotrop ist und man für T_{1L} (18MHz), T_{1L} (12.4MHz) und der Differenz Δ der gemessenen Spin-Gitter-Relaxationsraten $1/T_1$ (12.4MHz), $1/T_1$ (18MHz) dieselben Werte der Sprungfrequenz erhält.

Die Analyse von T_{1L} nach der Reif-Theorie zeigt, dass sowohl die Sprungfrequenz als auch die Ag^+ -Ionenkonzentration thermisch aktiviert sein müssen, ferner eine Darstellung von T_{1L} mit konstanten Aktivierungsenergien E_{ν} und E_n nicht möglich ist. Man setzt daher allgemein für die Sprungfrequenz (ν) und die Ag^+ -Ionenkonzentration (n) an.

$$\begin{aligned} 4.5 \quad n(T) &= n \cdot \exp(-E_{neff}(T)/2kT) \\ \nu(T) &= \nu \cdot \exp(-E_{\nu eff}(T)/kT) \end{aligned}$$

$E_{\nu eff}$ und E_{neff} sind temperaturabhängige effektive Aktivierungsenergien, deren Beziehung zu den "wahren" Aktivierungsenergien, den Barrierenhöhen und Niveauunterschieden von Kristallographischen Plätzen, durch (3.7) gegeben ist.

Ferner nimmt man an, dass E_{neff} und $E_{\nu eff}$ dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen.

$$4.6 \quad (\alpha/2) E_{neff}(T) = E_{\nu eff}(T) \quad (\alpha: \text{Konstante})$$

Ionen auf Zwischengitterplätzen sind Frenkeldefekte und werden durch den Faktor 2 in 4.5 und 4.6 berücksichtigt.

Nach 4.5 und 4.6 erhält man für T_{1L} :

$$4.7 \quad 1/T_{1L} = D \nu^{1+\alpha} / \nu^2 + \omega^2$$

Die Konstanten α und D werden in Anhang A.I berechnet ($\alpha = 2 \pm 0.1$). ω ist die NMR-Frequenz.

Die Sprungfrequenz ν (Fig.4.h) bei einer bestimmten Temperatur ist Nullstelle des Polynoms:

$$4.8. \quad \omega^2 + \nu^2 - \nu^{1+\alpha} D / T_{1L}(T, \omega) = 0$$

Sie beträgt 5MHz bei 300K, nimmt zunächst exponentiell bis 375K zu, dann stark überexponentiell und erreicht 250MHz bei 415K und hat bei den NMR-Frequenzen 12.4MHz und 18MHz dieselben Werte.

Aus $d \ln \nu(T)/dT$ und der Versuchsfrequenz $\nu^* = (1.8 \pm 0.2) 10^{10} \text{ Hz}$ (Anhang A.I) berechnet man die effektive Aktivierungsenergie $E_{\nu \text{ eff}}$ (Fig. 4.h). Sie ist bis 370K konstant und nimmt dann monoton von $0.21 \pm 0.01 \text{ eV}$ auf $0.15 \pm 0.01 \text{ eV}$ bei 415K ab.

Die normierte Ionenkonzentration ξ , die sich nach 4.6 aus der Sprungfrequenz berechnet ($\xi = n/n^* = (\nu/\nu^*)^{1/\alpha}$), erreicht bei 415K etwa 0.1. Die entsprechende effektive Aktivierungsenergie beträgt für $T < 370\text{K}$: $E_{\text{neff}} = 0.2 \pm 0.02 \text{ eV}$ und nimmt bei höheren Temperaturen gemäss 4.6 monoton ab.

Die wahren Aktivierungsenergien der Sprungfrequenz und der Konzentration sind, wie Abschnitt 4.XI zeigt, bis 415K temperaturunabhängig und identisch mit den bis zu 370K konstanten Tieftemperaturwerten der effektiven Aktivierungsenergien.

Aus Δ folgen dieselben Werte für die Sprungfrequenz (Fig. 4.h). (Anhang A.I) Die Extrapolation von $1/T_{1K}$ bis 415K (4.3) ist also zulässig, denn Δ hängt nicht von irgendwelchen Annahmen bei den dispersionslosen Beiträgen T_{1p} und T_{1K} ab.

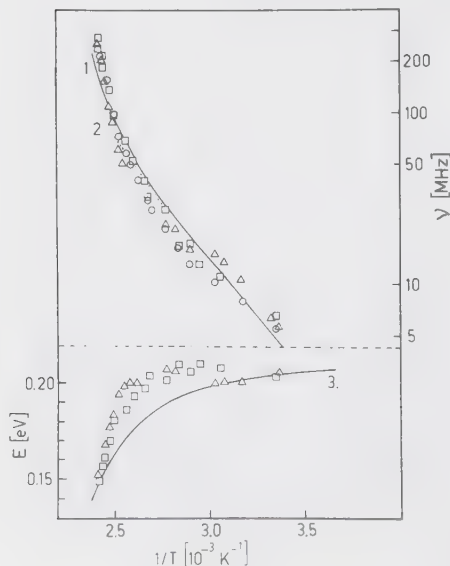


Fig. 4.h

Sprungfrequenz ν und effektive Aktivierungsenergie E_{ν} des langreichweitigen Diffusionsprozesses der Ag^+ -Ionen in β -AgI in Abhängigkeit von der inversen Temperatur.

$\square$, Δ und $\circ$: Sprungfrequenzen und effektive Aktivierungsenergien, ermittelt aus der Relaxationsrate $1/T_{1L}$ (12.4MHz), $1/T_{1l}$ (18MHz) bzw. aus der Differenz der experimentellen T_1 -Daten: $\Delta = 1/T_{1L} - 1/T_{1l}$ (18MHz).

1., 3. Thermodynamisches Modell des Phasenüberganges in den superionenleitenden Zustand (3.7)

2. Theorie von Rice, Strässler und Toombs (12)

4.VIII Diffusionsprozesse in β -AgI

In Silberjodid sind die fünf nachfolgend aufgeführten Diffusionswege gemäss einer Betrachtung der Struktur (4.I) möglich. Mit den ersten drei können NMR- und Leitfähigkeitsdaten, wie dieser und der folgende Abschnitt zeigen, erklärt werden.

Die Ag^+ -Ionen bewegen sich:

- A. vom regulären Gitterplatz zum Tetraederplatz
- B. vom Tetraeder- zum Oktaederplatz
- C. vom Oktaeder- zum nächsten Oktaederplatz
- D. vom regulären Gitterplatz zum Oktaederplatz,

Die Ag-Fehlstellen bewegen sich:

- E. vom regulären Gitterplatz zu einem weiteren regulären Gitterplatz.

Die frequenzunabhängige Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1K} kann nach 4.VIIa durch einen raschen Platzwechsel der Ag^+ -Ionen zwischen zwei nichtäquivalenten kristallographischen Lagen erklärt werden. Die folgenden Argumente zeigen, dass hierfür nur der reguläre Gitterplatz und der Tetraederplatz (A.) in Frage kommt also die kurzreichweitige Diffusion (Fig.4.i).

Die Inäquivalenz dieser kristallographischen Lagen ist das Anwendungskriterium der Blinc-Theorie, mit der T_{1K} nach 4.VIIa, 2.33 darstellbar ist. Tetraeder- und regulärer Gitterplatz haben nur einen geringen Abstand von $1.88\text{\AA}$ (4.I). Man wird daher eine orientierungsunabhängige Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1K} und eine geringe trennende Barrierenhöhe $U_T = 0.07\text{eV}$ (Fig.4.i), (4.10) erwarten. Da alle Ag^+ -Ionen auf regulären Gitterplätzen mit gleicher Wahrscheinlichkeit den Tetraederplatz erreichen können, ist, wie 4.VIIa zeigt, T_{1K} nicht von einer thermisch aktivierten Ionenkonzentration abhängig. Die Aktivierungsenergie der Spin-Gitter-Relaxationszeit ist daher durch die energetische Tiefe von Tetraeder- und regulärem Gitterplatz gegeben, für die man mit 4.4 und 4.10 die absoluten Werte $U_T = 0.07 \pm 0.02\text{eV}$ bzw. $U_R = 0.27 \pm 0.02\text{eV}$ (Fig.4.i) erhält.

T_{1K} kann nicht durch die Diffusion vom regulären Gitterplatz zum Oktaederplatz (D) - zwei ebenfalls nicht äquivalente kristallographische Lagen - erklärt werden, denn diese fände in

dem zweidimensionalen Netz dieser Plätze statt, und die entsprechende Spin-Gitter-Relaxationszeit wäre orientierungsabhängig wie in Li_3N (Fig. 6.g)

Der dreidimensionale isotrope Diffusionsprozess, dessen Orientierungsunabhängige Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1L} durch die Reif-Theorie erfasst wird (4.VIIb), kann sich nur über das dreidimensionale Netz vieler Oktaeder- und Tetraederplätze verteilen (B.,C.). - langreichweitige Diffusion.

Oktaeder- und Tetraederplatz müssen, insbesondere wegen der Orientierungsunabhängigen Spin-Gitter-Relaxationszeit, energetisch gleich sein; dasselbe gilt für ihre trennenden Barrierenhöhen V_{OT} und V_{OO} (Fig.4.i). Wäre dies nicht der Fall, so hätte man bei vermindertem V_{OO} eindimensionale Diffusion in den "Kanälen" parallel zur c-Achse über Oktaederplätze, bei reduziertem V_{OT} zweidimensionale Diffusion in den Schichten der Tetraederplätze. In beiden Fällen wäre die Spin-Gitter-Relaxationszeit orientierungsabhängig.

Da die Barrierenhöhen die Beweglichkeit der Ag^+ -Ionen bestimmen, sind diese durch die Aktivierungsenergie der Sprungfrequenz gegeben.

$$4.9 \quad V_{OT}=V_{OO}=0.21\pm0.01\text{eV}$$

Nur ein Diffusionsprozess über Zwischengitterplätze kann eine thermisch aktivierte Ionenkonzentration haben, denn für das Erreichen eines Zwischengitterplatzes ist das Überwinden eines energetischen Niveauunterschiedes notwendig (Fig.4.i). Ag^+ -Ionen gelangen zu den Tetraederplätzen mit der kurzreichweitigen Diffusion, die auf diesen und weiteren Oktaederplätzen die Konzentration der Ag^+ -Ionen bestimmt. Der Niveauunterschied von Tetraeder- und regulärem Gitterplatz ist mit der Aktivierungsenergie der Ag^+ -Ionenkonzentration zu identifizieren,

$$4.10 \quad U_R-U_T=0.2\pm0.02\text{eV}$$

woraus sich, wie schon erwähnt, mit 4.4 U_R und U_T berechnen lassen. T_{1L} ist unvereinbar mit der Diffusion von Ag-Fehlstellen über die energetisch äquivalenten regulären Gitterplätze (E.), welche ebenfalls mit der Reif-Theorie zu beschreiben wäre. Im Gegensatz zu 4.VIIb ist die Ag-Fehlstellenkonzentration aber nicht thermisch aktiviert, da auch hier alle Ionen auf regulären Git-

terplätzen mit gleicher Wahrscheinlichkeit an der Diffusion teilnehmen.

Kurzreichweitige und langreichweitige Diffusion finden "hintereinander" statt. Da der erste Prozess genügend Ag^+ -Ionen bereitstellen muss, um den zweiten in Gang zu setzen, erfolgt das Einsetzen der Diffusionsprozesse bei verschiedenen Temperaturen. (Fig.4.f), Die experimentell ermittelte Ionenleitfähigkeit wird durch das Zusammenspiel dieser beiden Diffusionsprozesse richtig wiedergegeben (4.IX).

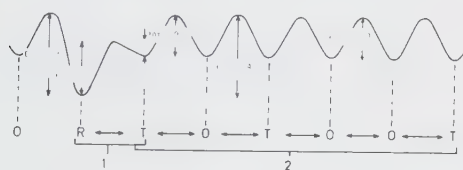


Fig. 4.i

Schematische Darstellung der kurzreichweitigen (1.) und langreichweitigen Diffusion (2.) der Ag^+ -Ionen in $\beta\text{-AgI}$, Barrierenhöhen und Potentialmuldentiefen des Oktaeder-(O), Tetraeder-(T) und regulären Gitterplatzes (R). (Energiedaten in eV)

4.IX Leitfähigkeit der Ag^+ -Ionen

Die Berechnung der Leitfähigkeit aus langreichweitiger und kurzreichweitiger Diffusion und der Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Daten unterstützt die bisherige Interpretation der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Der gesamte Ionentransport in Silberjodid wird daher einzig durch diese beiden Diffusionsprozesse ermöglicht.

Die Leitfähigkeit ist durch die Ag^+ -Ionenkonzentration auf Tetraederplätzen und die Ionenbeweglichkeit zwischen Oktaeder- und Tetraederplätzen gegeben, welche der in 4.VIIa ermittelten Sprungfrequenz proportional ist.

$$4.11 \quad \sigma T \sim n v \exp(-(U_R - U_T + V_{00})/kT)$$

Die aus den NMR-Daten ermittelte Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit $E_a = U_R - U_T + V_{00} = 0.41 \text{ eV}$ (Fig.4.i) ist im Vergleich zu Hoshino's Daten $0.45 \text{ eV} < E_a < 0.8 \text{ eV}$ zu klein (52). Die Ursache sind vermutlich Kristalldefekte, Korngrenzen, unterschiedliche Präparation etc., auf die die Leitfähigkeit als globale Messgröße sehr empfindlich ist. Auch das Streuen von Hoshino's Daten

ist in diesem Zusammenhang zu sehen.

Mit der Nernst-Einstein-Relation kann eine Aussage über die absolute Grösse der Leitfähigkeit gemacht werden.

$$4.12 \quad \sigma = nve^2 l^2 / kT$$

Die Diffusionslänge l , der Abstand von Oktaeder- zu Oktaeder-, bzw. von Tetraeder- zu Oktaederplatz, beträgt etwa 4 bis 5 Å. Die Sprungfrequenz der langreichweitigen Diffusion erreicht bei 415K 250MHz, die Ag-Ionenkonzentration auf Tetraederplätzen nach 4.XI etwa 10% der gesamten Kationendichte $N_0 = 1.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Danach beträgt die Leitfähigkeit bei 415K etwa $10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$, ein Wert, der gut mit dem von Liser $1.1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (19) übereinstimmt, jedoch erhält Liser eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie 0.35eV für das Erreichen eines Zwischengitterplatzes.

4.X Schmelzen des Ag-Untergitters

Das steile Anwachsen der experimentell ermittelten Spin-Gitter-Relaxationszeit unmittelbar vor dem Phasenübergang ($415\text{K} < T < 420\text{K}$) ist auf den Anteil der langreichweitigen Diffusion T_{1L} zurückzuführen und wird gemäss der allgemeinen Relaxationstheorie (2.16) durch eine erhebliche Zunahme der Ag^+ -Ionenkonzentration auf Tetraeder- und Oktaederplätzen bewirkt. Da sich in $\alpha\text{-AgI}$ nahezu alle Ag^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen befinden, signalisiert die Spin-Gitter-Relaxationszeit im oben genannten Temperaturbereich das Schmelzen des Ag-Untergitters.

Der Phononenanteil der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_{1p}$ (4.VI) folgt, wie schon bemerkt, bis 419K dem T^2 -Gesetz; ein Soft-Mode-Verhalten des 2meV-Zweiges, was nach (2.34) ebenfalls zu einem Anstieg von $1/T_1$ führt, scheidet nach den Erkenntnissen des Abschnittes 4.VI aus.

Die quantitative Zerlegung der Spin-Gitter-Relaxationszeit in den Anteil der kurzreichweitigen und langreichweitigen Diffusion ist im oben genannten Temperaturbereich nicht mehr möglich. Die durch das Schmelzen des Ag-Untergitters bedingten Gitterdeformationen ändern die Aktivierungsenergien und verhindern die in 4.VIIa durchgeführte Extrapolation (4.3). Zudem ist die Reif-Theorie, die keine Ion-Ion-Wechselwirkung enthält und nur die Selbstkorrelation der Ionen berücksichtigt, bei hohen Ionenkonzentrationen, wie sie beim Schmelzen des Untergitters auftreten,

nur noch bedingt anwendbar.

In CuI wurde ein ähnlich steiler Anstieg der Spin-Gitter-Relaxationsrate vor dem Phasenübergang in den superionenleitenden Zustand ebenfalls durch das Schmelzen des Cu-Untergitters gedeutet. (53 - 56). Im Gegensatz zu AgI erstreckt sich dieser Anstieg auf ein Temperaturintervall von 100K. Boyce sieht darin einen Zusammenhang mit der Grösse der unstetigen Änderung der Ionenleitfähigkeit am Phasenübergang (54).

4.XI Anwendung des thermodynamischen Modelles des Phasenüberganges in den superionenleitenden Zustand auf β -AgI

Das thermodynamische Modell (3.) des Phasenüberganges erklärt die Sprungfrequenz und die Ag^+ -Ionenkonzentration der langreichweitigen Diffusion, das Temperaturverhalten ihrer effektiven Aktivierungsenergien und qualitativ das Schmelzen des Ag-Untergitters. Die Theorie von Rice, Strässler und Toombs (12) ist dazu nicht in der Lage.

Die wahren Aktivierungsenergien $V_{00}=V_{0T}=0.21\pm 0.01\text{eV}$ und $U_R-U_T=0.20\pm 0.02\text{eV}$ werden mit $\alpha\epsilon_0/2$ bzw. ϵ_0 identifiziert. Die kritische Ionenkonzentration β_c und die Parameter P_1 und P_2 sind derartig zu bestimmen, so dass die normierte Ionenkonzentration β_{ON} in der normalionenleitenden Phase je nach Temperatur ($250\text{K} < T < 420\text{K}$) 10^{-3} bis 10^{-1} beträgt.

Bei einer Wahl der Grössen: $g=2$ (*), $\epsilon_0=0.205\text{eV}$, $\beta_c=0.1$, $\exp(-P_1/2k)=0.4485$ und $\exp(-P_2/k)=10^{-5}$ beschreibt β_{ON} die Ag^+ -Ionenkonzentration, β_{ON}^α die Sprungfrequenz (4.6), (Fig. 4.h), und nach 3.8 wird die effektive Aktivierungsenergie der Sprungfrequenz E_ν richtig wiedergegeben (Fig.4.h).

Das Schmelzen des Ag-Untergitters ist jedoch nach der Theorie (3.) höchstens qualitativ ersichtlich: $\beta_{ON}(T)$ ändert sich bei 420K sprunghaft, während im Gegensatz dazu das Experiment auf eine kontinuierliche Zunahme der Ag^+ -Ionenkonzentration deutet, die bei 416K einsetzt (4.X). Ein Temperaturgradient in der Probe als Ursache hierfür scheidet aus (1.III).

Die Bedingung 3.7, die eine fehlstellenfreie Ag^+ -Ionenanordnung

*AgI hat vier Zwischengitterplätze pro Einheitszelle (4.I), daher entfallen auf jedes Ag^+ -Ion zwei Zwischengitterplätze ($g=2$).

bei $T=0$ gewährleistet, ist für $g < 0.25$ erfüllt.

Die Entropiereduktion darf die Konfigurationsentropie nie übersteigen (3.1). Am Phasenübergang ergeben sich für S_X und S_K die Werte $1.49 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ bzw. $3.40 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.

Die Sprungfrequenz hat nach der Theorie von Rice, Strässler und Toombs (12) ($\epsilon_0 = 0.205 \text{ eV}$, $T_c = 420 \text{ K}$, $g = 2$) und 4.6 nahezu Arrheniusverhalten (Fig. 4.h), im Gegensatz zum Überexponentiellen Verhalten der in 4.VIIb ermittelten Daten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Ag^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen durch ihre Wechselwirkung mit dem Restgitter und untereinander (Reduktion der freien Energie) den Phasenübergang in die superionenleitende Phase treiben. Entscheidend ist hier insbesondere die Berücksichtigung der Ion-Ion-Wechselwirkung durch die Entropiereduktion S_X .

Zusammenfassung β -Silberjodid

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^{127}I wurde in β -Silberjodid in Abhängigkeit der Temperatur, der eingestrahlten Radiofrequenz und der Kristallorientierung gemessen. Man unterscheidet drei Anteile der Relaxation:

Relaxation durch Phononen, Relaxation durch langreichweitige und kurzreichweitige Diffusion der Ag^+ -Ionen.

Die Relaxation der Phononen dominiert durch den nieder-energetischen 2meV-Phononen-Zweig mittels anharmonischen Raman-Prozess .

Die kurzreichweitige Diffusion findet zwischen zwei nichtäquivalenten kristallographischen Lagen statt, dem Tetraeder- und dem regulären Gitterplatz, deren Potentialmuldentiefen 0.07eV bzw. 0.27eV beträgt. Die reziproke Korrelationszeit dieses Diffusionsprozesses liegt mit 10^{10} bis 10^{11}Hz erheblich über dem Radiofrequenzbereich. Die Konzentration der beteiligten Ag^+ -Ionen ist nicht thermisch aktiviert.

Die langreichweitige Diffusion ist dreidimensional isotrop und überstreicht viele Oktaeder- und Tetraederplätze, die deshalb energetisch äquivalent sein müssen. Ihre trennende Barrierenhöhe beträgt 0.21eV. Die thermisch aktivierte Sprungfrequenz - die reziproke Korrelationszeit dieses Diffusionsprozesses - liegt im Radiofrequenzbereich und erreicht am Phasenübergang in den superionenleitenden Zustand etwa 250MHz (415K). Die ebenfalls thermisch aktivierte Ag^+ -Ionenkonzentration ist durch den energetischen Niveauunterschied von Tetraeder- und regulärem Gitterplatz (0.2eV) bestimmt, also durch die kurzreichweitige Diffusion.

Unmittelbar vor dem Phasenübergang dokumentiert der steile Anstieg der Spin-Gitter-Relaxationsrate das Schmelzen des Ag-Untergitters.

Die Leitfähigkeit der Ag^+ -Ionen kann durch die beiden Diffusionsprozesse erklärt werden.

Mit einem thermodynamischen Modell, das den Phasenübergang in die superionenleitende Phase beschreibt und erweiternd auf die

Theorie von Rice, Strässler und Toombs aufbaut, kann die Temperaturabhängigkeit der Ag^+ -Ionenkonzentration und Sprungfrequenz der langreichweitigen Diffusion, bzw. das Schmelzen des Ag-Untergitters erklärt werden. Der Phasenübergang wird einzig durch die Ag^+ -Ionen der Oktaeder- und Tetraederplätze getrieben, wobei die Ion-Gitter- und die Ion-Ion-Wechselwirkung die entscheidende Rolle spielt.

Nur durch die zusätzlich eingeführte Ion-Ion-Wechselwirkung in Form einer Entropiereduktion wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit des β -AgI im Temperaturbereich 100K unterhalb des Phasenüberganges (420K) richtig beschrieben. Die Theorie von Rice, Strässler und Toombs, die diese Wechselwirkung nicht enthält, versagt. Allerdings sollte man bedenken, dass die Ion-Ion-Wechselwirkung durch die phänomenologische Entropiereduktion S_x nur unzureichend dargestellt ist.

Zukünftige Modelle des Phasenüberganges in die superionenleitende Phase müssen daher unbedingt die Korrelation der Ionen berücksichtigen, möglichst auf mikroskopischer Basis. Richtungsweisend ist hier die Theorie von Lam und Bunde (15).

4.XII Messergebnisse AgI-Polytypen

Verschiedene AgI-Kristalle zeigen neben den bereits bekannten NMR-Linien des β -AgI weitere Aufspaltungen der ^{127}I -Resonanz (Fig.4.b).

Statische Quadrupolwechselwirkung ist auch hier bei allen untersuchten Kristallen für die Resonanzverschiebung verantwortlich, denn die der Zentrallinien ist exakt durch (2.7) erfassbar (Fig.4.k). Die verschiedenen Quadrupolkopplungskonstanten sind in Tab. 4.m zusammengestellt. Der Asymmetrieparameter verschwindet in allen untersuchten Fällen. Das Intensitätsverhältnis verschiedener Zentrallinien desselben Kristalles ist stets eine natürliche Zahl. Die beiden Signale, deren Kopplungskonstanten zwischen 2MHz und 5MHz liegen, sind von gleicher Intensität (Tab.4.n).

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten wurde an zwei völlig identischen Proben (Nr.3,4) untersucht (Tab.4.m), die nur die Kopplungskonstanten 3MHz und 5MHz (bei Raumtemperatur) besitzen (Fig.4.n).

Bei Raumtemperatur startend, wurde Probe Nr. 3 zunächst gekühlt. Die beiden Kopplungskonstanten bleiben nahezu konstant, bei -50C erscheint plötzlich ein weiteres Zentralsignal mit der Kopplungskonstanten 7.90MHz (Probe Nr.3a). Nun bewirken zyklische Temperaturänderungen von -170C bis +80C weder bei den Kopplungskonstanten noch beim Intensitätsverhältnis irgendwelche irreversiblen Änderungen. Die Kopplungskonstante von 7.90MHz bleibt etwa konstant, dagegen nehmen die beiden kleinen Kopplungskonstanten mit steigender Temperatur ab.

Ebenfalls bei Raumtemperatur startend, wurde Probe Nr. 4 erhitzt. Die beiden Kopplungskonstanten 3MHz und 5MHz bleiben zunächst konstant, verschwinden aber irreversibel bei etwa +110C. Bei weiteren zyklischen Temperaturänderungen von -170C bis +145C ist dann nur das Signal mit der Kopplungskonstanten 7.90MHz (Probe Nr.4a) zu beobachten.

Alle untersuchten AgI-Kristalle verlieren durch Tempern bei etwa +120C die beiden kleineren Kopplungskonstanten, anschliessend ist im oben genannten Temperaturbereich nur die Kopplungskonstante 7.90MHz reversibel vorhanden.

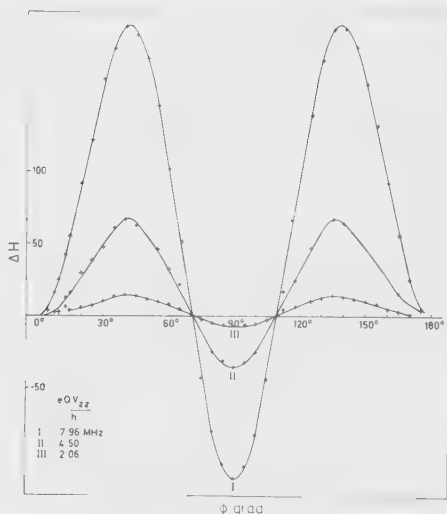


Fig. 4.k

Resonanzverschiebung ΔH (gegenüber der unverschobenen Jodresonanz (H_0)) der Zentrallinien der AgI-Polytype Nr. 1, 3, 5a, 6 und 7 (Tab. 4.m) in Abhängigkeit der Kristallorientierung (Φ).

Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Anpassung (2.7).

Nummer der Probe	Quadrupol-kopplungs-konstante [MHz]	Intensitäts-verhältnis der Zentralsignale	Ramsdall-Symbol und Schichtfolge	Zhdanov-Symbol
1	7.87 -- --	1:0:0	2H AB	11
4a	8.01 -- --	1:0:0	2H AB	11
2	-- 5.00 3.12	0:1:1	4H ABCB	22
3	-- 5.07 3.17	0:1:1	4H ABCB	22
4	-- 5.02 3.07	0:1:1	4H ABCB	22
5	8.04 4.50 2.02	1:1:1	12H ABABCACACBAB	11311311
6	8.08 4.43 2.07	1:1:1	12H ABABCACACBAB	11311311
3a	7.98 4.55 2.11	4:1:1	24H(AB) ₄ ABCACACB(AB) ₄	(11) ₄ 3113(11) ₄
7	7.96 4.50 2.06	8:1:1	40H(AB) ₈ ABCACACB(AB) ₈	(11) ₈ 3113(11) ₈
8	7.98 4.46 2.00	18:1:1	80H(AB) ₁₈ ABCACACB(AB) ₁₈	(11) ₁₈ 3113(11) ₁₈

Tab. 4.m

Zusammenstellung von Quadrupolkopplungskonstanten und Strukturdaten der AgI-Polytypen.

(3a, 4a: Probe Nr. 3 und 4 nach Temperaturbehandlung)

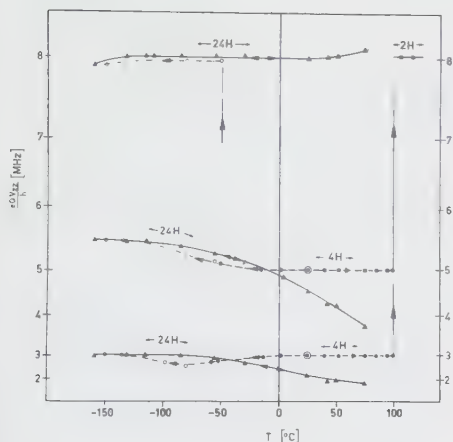


Fig. 4.n

Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten (eQV_{zz}/h) des 4H-AgI-Polytypes (Probe Nr. 3 und 4) (Tab.4.m).

Der Temperaturverlauf, gekennzeichnet durch Pfeile, ist im Text erklärt; der Startpunkt ist durch einen grossen Kreis markiert. Die vertikalen Pfeile zeigen die beiden irreversiblen Phasenübergänge $4H \rightarrow 24H$ bzw. $4H \rightarrow 2H$.

4.XIII Identifizierung der Polytypen

Die Wurtzitstruktur des β -AgI hat nur eine einzige kristallographische Jodlage, der man die Quadrupolkopplungskonstante 7.90MHz zuordnet. Die zusätzlichen Quadrupolkopplungskonstanten (Tab.4.m) werden daher auf weitere kristallographisch nicht äquivalente Jodlagen zurückgeführt. Der in allen Fällen axial symmetrische Feldgradient am Kernort des ^{127}I kann nur durch ebenfalls axial-symmetrische Anordnungen der umgebenden Atome verursacht werden, die sich entsprechend dem Wert der Quadrupolkopplungskonstanten nur in einer Dimension - parallel zur c-Achse - voneinander unterscheiden. Die verschiedenen untersuchten AgI-Kristalle differieren daher in der Stapelfolge der Ag-I-Schichten. Die zusätzlichen NMR-Signale haben ihre Ursache in der eindimensionalen Polymorphie - der Polytypie (47).

Das Intensitätsverhältnis der NMR-Linien und der Wert der Quadrupolkopplungskonstanten ermöglicht die Identifikation der verschiedenen Polytypen (Tab.4.m). Da das Intensitätsverhältnis der Zentralsignale in allen Fällen eine natürliche Zahl ist, liegen einheitliche Polytypen vor - Polytyp-Einkristalle.

Wurtzit- und Zinkblendestruktur sind aus hexagonal gepackten Schichten aufgebaut, die senkrecht zur c-Achse positioniert sind und Jod- und Silberatome paarweise übereinander enthalten (Fig.4.a). Die Schichtfolge, durch ABC- und Haggnotation (Anhang A.II) cha-

rakterisiert, lautet: AB, +-, (Wurtzit-) bzw. ABC, +++, (Zinkblendestruktur). Die umgebenden Schichtfolgen eines mit NMR betrachteten Jodatomes - die "Konfiguration" - haben im Falle der Wurtzitstruktur (+-X+-) alternierende, im Falle der Zinkblendestruktur (++X++) gleiche Vorzeichen. Das betrachtete Jodatome befindet sich in der mit X bezeichneten Schicht, die inneren Vorzeichen symbolisieren das nächste Schichtpaar mit den nächsten Nachbarn, die äusseren Vorzeichen das übernächste Schichtpaar mit den übernächsten Nachbarn.

Der elektrische Feldgradient am Ort eines Jodkernes wird durch die Beiträge aller umgebenden Nachbarn bestimmt - das heisst, durch die umgebenden Schichtpaare. Der Wert der Quadrupolkopplungskonstanten kann daher einer Konfiguration zugeordnet werden (Fig.4.o, Fig.4.p, Fig.4.q). Da die Beiträge zum Feldgradienten mit dem inversen Abstand im Kubus abnehmen, betrachtet man nur die nächsten und Übernächsten Schichtpaare.

2H-Polytyp (Wurtzit-)
(β -AgI)

3C-Polytyp (Zinkblendestruktur)
(γ -AgI)

+ - A + - $\searrow$ 7.90 MHz
- + B - + $\swarrow$

+ + A + + $\searrow$ 0 MHz
+ + B + + $\swarrow$
+ + C + + $\swarrow$

Fig.4.o Zuordnung von Quadrupolkopplungskonstanten und Konfiguration bei β -AgI (Wurtzit-) und γ -AgI (Zinkblendestruktur). Die Konfigurationen +-A+- und -+B-+ sind identisch.

Die Wurtzitstruktur (2H-Polytyp) sowie die Zinkblendestruktur (3C-Polytyp) besitzen nach Fig. 4.o genau eine Konfiguration, der man die Kopplungskonstante 7.90 MHz bzw. 0 MHz zuordnet. In der Zinkblendestruktur hat die Jodlage kubische Symmetrie, die Quadrupolkopplungskonstante verschwindet daher.

Der 4H-Polytyp (Raumgruppe $P6_3mc$ (48,49), Schichtfolgen-Notation ABCB, Hägg-Notation ++--, Zhdanovsymbol 22) hat genau zwei verschiedene Konfigurationen, die jeweils zweimal in der Schichtfolgenperiode vorkommen (Fig. 4.p). Man erwartet daher zwei verschiedene Quadrupolkopplungskonstanten mit intensitätsgleichen Zentralsignalen. Die Kristalle Nr. 2,3,4 mit den Quadrupolkopplungskonstanten 3 MHz und 5 MHz erfüllen genau diese Voraussetzung.

4H-Polytyp (ABCB)



Fig.4.p Zuordnung von Quadrupolkopplungskonstanten und Konfiguration beim 4H-Agl-Polytyp.

Bei den Konfigurationen $--X++$ und $+-Y+-$, deren innere Vorzeichen der Wurtzit- bzw. der Zinkblendestruktur entsprechen, reduzieren die von diesen Strukturen abweichenden äusseren Vorzeichen die Kopplungskonstante von 7.90MHz auf 5MHz, bzw. erhöhen die Kopplungskonstante von 0MHz auf 3MHz.

In gleicher Weise verfährt man mit der Identifikation der übrigen Kristalle. Kristall Nr. 5 und 6 haben die Struktur eines 12H-Polytypes mit drei verschiedenen Konfigurationen, die jeweils 4-fach in der Schichtfolgenperiode vorkommen. Man erwartet drei Quadrupolkopplungskonstanten mit intensitätsgleichen NMR-Linien (Fig.4q).

12H-Polytyp (ABABCACACBAB)

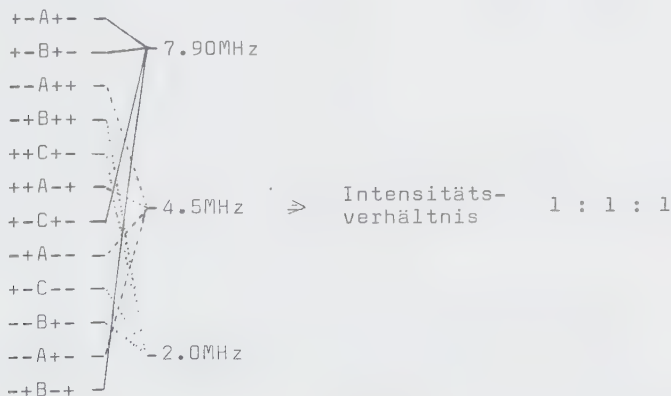


Fig.4.q Zuordnung von Quadrupolkopplungskonstanten und Konfiguration beim 12H-Agl-Polytyp.

Der Konfiguration, die mit der Wurtzitstruktur in der Nahordnung identisch ist, ordnet man die Kopplungskonstante 7.90MHz zu. Entsprechend dem 4H-Polytyp wird die Konfiguration mit alternie-

renden bzw. gleichen inneren Vorzeichen mit den Kopplungskonstanten 4.5MHz bzw. 2.0MHz korreliert.

Die übrigen Proben werden als 24H-, 40H- und 80H-Polytypen (*) identifiziert, wobei dem experimentellen Fehler in der Intensitätsmessung Rechnung getragen wurde (Tab. 4.m).

Die Symmetrie des Zhdanov-Symbols (Tab.4.m), (Anhang A.II) verlangt für den 12H-Polytyp und alle weiteren höheren Polytypen die Raumgruppe P3m1 (48).

Die Beziehung zwischen Quadrupolkopplungskonstanten und Schichtfolgenkonfiguration kann sehr kompakt durch das Zhdanov-Symbol dargestellt werden. Das Innere der Schichtfolgenperiode mit der Zhdanov-Notation "131" liefert die kleinen Kopplungskonstanten 2.0MHz und 4.5MHz, die Ränder mit "11" die Kopplungskonstante 7.90MHz (Tab.4.m).

7.90MHz	11
5.0 MHz, 3.0MHz	22
4.5 MHz, 2.0MHz	131

Die Polytypen höherer Ordnung entstehen, je mehr Schichtfolgen mit Zhdanov-Symbol "11" an die Ränder der Periode angefügt werden. Das Intensitätsverhältnis ändert sich dann zu Gunsten der Kopplungskonstanten 7.90MHz.

Nur Schichtfolgen, die das Zhdanov-Symbol "131" enthalten, können die Intensitätsverhältnisse der NMR-Linien höherer Polytypen klären. Polytypen, die Schichtfolgen mit "121", "1221", "1231", "1331" besitzen, liefern in einigen Fällen mehr als drei Kopplungskonstanten, ansonsten ist das aus den entsprechenden Konfigurationen postulierte Intensitätsverhältnis nie mit dem der untersuchten AgI-Kristalle in Einklang zu bringen. Zhdanov-Symbole grösser als "3" sind ebenfalls auszuschliessen, da die dazugehörige Konfiguration (++X++) derjenigen der Zinkblendestruktur mit der Quadrupolkopplungskonstanten 0MHz entspricht.

4.XIV Irreversible Phasenübergänge und Stabilität der AgI-Polytypen

Der 4H-Polytyp existiert von -50°C bis +110°C, der 24H-Polytyp von

* Die Schichtanzahl ist beim 40H-Polytyp auf etwa eine, beim 80H-Polytyp auf etwa zwei Schichtfolgen genau.

-170C bis +120C, dokumentiert durch das Temperaturverhalten der Quadrupolkopplungskonstanten (Fig.4.n).

Bei -50C findet der von uns neu entdeckte irreversible Phasenübergang statt, bei dem sich der 4H-Polytyp in den 24H-Polytyp umwandelt. Bei +110C transformiert sich der 4H-Polytyp, bei +120C die übrigen höheren Polytypen (12H, 24H, etc.) in den 2H-Polytyp (30).

Die Gitterenergien von Wurtzit-, Zinkblende- und diversen Polytypstrukturen weisen wegen ihrer identischen Nahordnung (tetraedrische Koordination) nur geringe Unterschiede auf. Die Existenzbereiche der Polytypen sind daher teilweise metastabil, was auch die irreversiblen Phasenübergänge erklärt.

4.XV Röntgenographische Strukturuntersuchungen

Die AgI-Polytypen 4H, 8H, 12H und 16H wurden von Prager mit röntgenographischen Strukturuntersuchungen entdeckt, ferner der irreversible Phasenübergang $4H \rightarrow 2H$ (30).

Prager's 4H-Polytyp wurde mit unseren Methoden bestätigt, jedoch haben Prager's und unser 12H-Polytyp eine unterschiedliche Schichtfolge (Zhdanov-Symbol: 2111121111 bzw. 1131311). Bemerkenswert ist, dass Prager's Polytypen keine "3" im Zhdanov-Symbol enthalten. Sein 8H-, 12H- und 16H-Polytyp hätte dann auch Intensitätsverhältnisse der NMR-Linien zur Folge, (3:2:2:1, 3:2:1 und 5:2:1) die von uns nie beobachtet wurden.

Diese Diskrepanzen sind vermutlich auf unterschiedliche Kristallzuchtbedingungen zurückzuführen. Wenn man bedenkt, dass alle von uns untersuchten AgI-Polytypen gleichzeitig im selben Zuchtgefäß wuchsen (4.II), könnten bei leicht modifizierten Wachstumsbedingungen neue Polytypen entstehen.

4.XVI Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten bei AgI-Polytypen

Dieser Abschnitt zeigt, dass niederenergetische optische Phononen-zweige für die Abnahme der Quadrupolkopplungskonstanten mit steigender Temperatur beim 2H-Polytyp (β -AgI) und auch beim 24H-Polytyp verantwortlich sind (Fig.4.d, Fig.4.n). Andere Erklärungen

wie z.B. die Änderung der Gitterkonstanten sind beim 24H-Polytyp aber nicht vollständig auszuschliessen.

Der niederenergetische, optische Phononenzweig von 2meV in β -AgI hat, wie Neutronenstreuexperimente bestätigen (41), sehr grosse senkrecht zur c-Achse ausgerichtete Schwingungsamplituden. Der elektrische Feldgradient am Ort eines stark ausgelenkten Jodatoms ist offensichtlich etwas geringer als in der kristallographisch definierten Gleichgewichtslage, der Asymmetrieparameter sicher von null verschieden. Da Phononenfrequenzen erheblich über dem Radiofrequenzbereich liegen, beobachtet man mit NMR-Methoden einen zeitlichen Mittelwert des elektrischen Feldgradienten - eine gegenüber ihrem Raumtemperaturwert reduzierte Quadrupolkopplungskonstante und wegen der axialen Symmetrie des Phononenzweiges einen Asymmetrieparameter $\gamma=0$. Die mit zunehmender Temperatur anwachsenden Schwingungsamplituden verringern die Quadrupolkopplungskonstante.

Diese Überlegung für β -AgI kann auf den 24H-Polytyp übertragen werden, wenn man für Schichten mit dem Zhdanov-Symbol "131" einen weiteren energetisch noch tieferen optischen Phononenzweig postuliert. Seine Schwingungsamplituden sind dann bereits bei $20^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$ so gross, so dass eine erhebliche Reduktion der beiden kleinen Kopplungskonstanten 2.0MHz und 4.5MHz eintritt.

Zusammenfassung Silberjodid-Polytypen

NMR-Untersuchungen an ^{127}I bei verschiedenen AgI-Einkristallen zeigen, dass diese ausnahmslos Polytyp-Einkristalle sind. Die Quadrupolkopplungskonstanten und das Intensitätsverhältnis der entsprechenden NMR-Linien ermöglichen die Strukturbestimmung dieser Polytypen durch Angaben ihrer Stapelfolgen (Hägg-Notation und Zhdanov-Symbol). Neben dem bereits bekannten 4H-Polytyp wurden weitere Polytypen 12H, 24H, 40H und 80H gefunden, die im Unterschied zu den früher bekannten (30) die Zhdanov-Zahlen "131" in der Schichtfolgenperiode aufweisen.

Ferner zeigt die Quadrupolkopplungskonstante einen neuen Phasenübergang der AgI-Polytypen auf: $4\text{H} \rightarrow 24\text{H}$; ihre ausgeprägte Abnahme mit steigender Temperatur kann speziell für den 24H-AgI-Polytyp mit einem weiteren niederenergetischen optischen Phononenzweig erklärt werden.

5. Rubidiumsilberjodid

Einleitung

Rubidiumsilberjodid - mit Ag^+ als leitendem Kation - hat die grösste Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von allen bisher bekannten Superionenleitern (Fig.0.a), (57-61). RbAg_4I_5 besitzt drei verschiedene Phasen: bei tiefen Temperaturen die normal-ionenleitende γ -Phase, dann die superionenleitende β -Phase und bei hohen Temperaturen die ebenfalls superionenleitende α -Phase. Die entsprechenden Phasenübergänge liegen bei 122K bzw. 209K. Trotz der grundsätzlich verschiedenen Struktur (5.I) hat RbAg_4I_5 bezüglich des ionenleitenden Verhaltens Ähnlichkeiten mit AgI . Der Phasenübergang von der normal- zur superionenleitenden Phase - 420K bei AgI - ist bei RbAg_4I_5 zu 122K verschoben (Fig.0a), (62,63).

Das starke Interesse an dieser Substanz gilt insbesondere den beiden Phasenübergängen. RbAg_4I_5 ist neben den sich fast ähnlich verhaltenden Alkalisilberhalogeniden $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ und KAg_4I_5 der einzige Superionenleiter, der innerhalb des superionenleitenden Zustandes einen Phasenübergang (209K) hat. Zudem stellt sich die Frage, ob Untersuchungen des Phasenüberganges in den superionenleitenden Zustand (122K) ähnliche Aussagen wie bei AgI über Ag^+ -Ionendiffusion und Schmelzen des Ag-Untergitters ermöglichen.

RbAg_4I_5 hat den grossen Vorteil, dass die Sprungfrequenzen möglicher Diffusionsprozesse wegen der tieferen Temperaturen in einem für NMR-Messungen besser zugänglichen Frequenzbereich liegen. NMR-Untersuchungen an α - AgI scheiterten nicht zuletzt wegen der hohen Sprungfrequenzen der Ag^+ -Ionen.

Einkristalle von RbAg_4I_5 waren nicht vorhanden und mussten von uns gezüchtet werden (5.II). Da dies etwa 1 1/2 Jahre in Anspruch nahm, konnte aus Zeitgründen nur RbAg_4I_5 -Pulver mit NQR-Methoden untersucht werden, was derartig detaillierte Ergebnisse wie in AgI ausschliesst (65).

5.I Struktur

Nach Geller ist die γ -Phase trigonal (Raumgruppe $P321(D_3^2)$), die β -Phase rhomboedrisch (Raumgruppe $R32(D_3^7)$) und die α -Phase kubisch (Raumgruppe $P4_332(O_6)$ oder $P4_132(O_7)$). Wegen der Komplexität der Atompositionen wurde auf eine Darstellung ihrer Koordinaten verzichtet, die man (66,67) entnimmt. Allen Phasen ist die folgende Struktur der Nahordnung gemeinsam: ein Rb^+ -Ion sitzt im Zentrum eines deformierten Jod-Oktaeders, auf dessen Seitenflächen Jod-Tetraeder aufgesetzt sind (66). Ag^+ -Ionen, die die grosse ionische Leitfähigkeit bewirken, bewegen sich vom Zentrum eines solchen Tetraeders durch dessen Seitenflächen (21), ähnlich der kurzreichweitigen Diffusion in β -AgI.

In α - und β - $RbAg_4I_5$ verteilen sich pro Einheitszelle 16 Ag^+ -Ionen auf 56 Zwischengitterplätze (66).

5.II Darstellung von $RbAg_4I_5$ -Einkristallen

Die Alkalisilberhalogenide MAg_4I_5 ($M: K, Rb, NH_4$) können auf zwei Arten gezüchtet werden; aus nichtstöchiometrischen wässrigen Lösungen und aus nichtstöchiometrischen Schmelzen, mit Ausnahme von $NH_4Ag_4I_5$.

Mit dem Czochralsky-Verfahren erhält man $RbAg_4I_5$ -Einkristalle von einigen cm^3 Grösse, jedoch ist dieses Verfahren bei $NH_4Ag_4I_5$ wegen NH_4 -Zersetzung nicht anwendbar (68).

Bei der Zucht aus wässriger Lösung (RbI, AgI in H_2SO_4 -Säure gelöst) war das Ausscheiden von mehreren Phasen: AgI , Rb_2AgI_3 neben $RbAg_4I_5$ nicht zu vermeiden (69).

In diesem Abschnitt werden, aufbauend auf die Arbeit von Manning, Zuchtbedingungen für die Kristalldarstellung aus wässrigen Lösungen beschrieben, die die alleinige Kristallisation von $RbAg_4I_5$ ermöglichen (64), das heisst, ohne dass $RbAgI_3$ und AgI (70) vorhanden sind. Mit einer Zuchtapparatur, in der die Lösung durch Temperaturgradienten zirkuliert, können Einkristalle von $RbAg_4I_5$ bis nahezu ein cm^3 gewonnen werden (64).

a. Rohmaterialien

Die Ausgangssubstanzen RbI , AgI , HI waren von möglichst hoher Reinheit: RbI suprapur (Merk), AgI purissimum (Fluka), HI 65% in H_2O purissimum (Fluka).

b. Synthese der Ausgangslösungen

RbI und AgI wurden in HI -Säure gelöst, deren Menge derartig gewählt ist, dass sich bei 45°C eine gesättigte Lösung über dem Bodenkörper befindet. Dieser besteht nach einer Woche Behandlung im Schüttelthermostat nahezu vollständig aus RbAg_4I_5 und befindet sich mit der Lösung im Gleichgewicht. Durch Hinzugabe von H_3PO_2 wird das überschüssige freie Jod gebunden, und man erhält klare, durchsichtige Lösungen, was die Beobachtung wachsender Kristalle erst ermöglicht.

c. Bestimmung der optimalsten Zuchtbedingungen

Einige Lösungen mit unterschiedlichem Anteil von RbI befinden sich in den Gefäßen der in Fig. 5.a dargestellten Zuchtapparatur. Der Temperaturgradient zwischen Bodenkörper (T_2) und dem oberen Teil der Lösung (T_1) erzwingt eine thermische Konvektion in dieser und ermöglicht das Wachstum spontan gebildeter Kristalle im kälteren Teil des Gefäßes. Ein geeigneter Neigungswinkel der Gefäße verhindert das Herabfallen der Kristalle auf den Bodenkörper. Drei verschiedene, nach dem Phasendiagramm (70) mögliche Kristallisationsphasen: AgI , RbAg_4I_5 und Rb_2AgI_3 wurden beobachtet, die durch ihre typische Morphologie unterschieden werden können: RbAg_4I_5 kristallisiert in gelblichen, transparenten Oktaedern oder sechseckigen Platten, Rb_2AgI_3 in farblosen, durchsichtigen Nadeln und AgI in gelben, hexagonalen Prismen mit aufgesetzter hexagonaler Pyramide. Die Strukturen dieser Substanzen wurden nachträglich röntgenographisch bestätigt.

Die optimalsten Zuchtbedingungen für RbAg_4I_5 erhält man bei einer Temperatur von 45°C und einem RbI/AgI Molarverhältnis von 0.22. Bei tieferem Molarverhältnis kristallisiert neben RbAg_4I_5 zusätzlich AgI , bei höherem Molarverhältnis neben RbAg_4I_5 Rb_2AgI_3 . Dieses Serienexperiment zeigt, dass es im Gegensatz zu (69) Zuchtbedingungen gibt, bei denen nur RbAg_4I_5 kristallisiert. Die folgende Einwaage wurde für die anschließend beschriebene

Zucht grösserer Einkristalle verwendet: 86g AgI, 17g RbI, 53ml HI, 4ml H_3PO_2 .

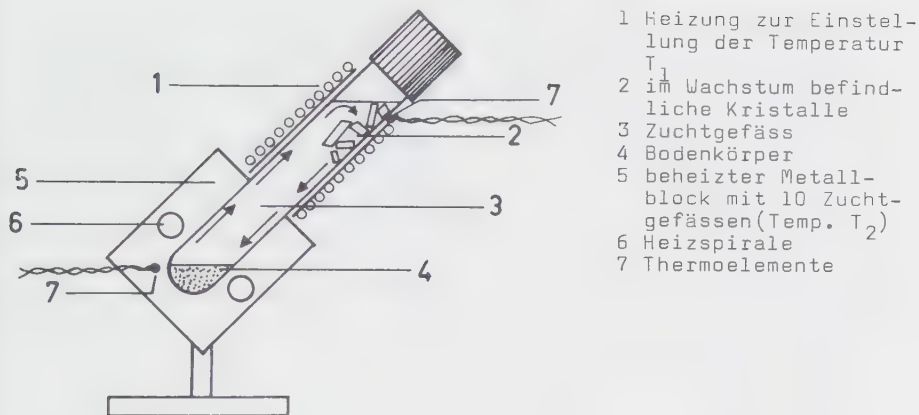


Fig. 5.a Einfache Zuchtapparatur nach dem Temperaturgradientenverfahren für Testexperimente, Zucht von Keimen etc.

d. Zucht grosser $RbAg_4I_5$ -Einkristalle

Grosse Einkristalle wuchsen in dem in Fig.5.b gezeigten Zuchtgefäss. Das zylindrische Gefäss befindet sich in einem thermostatisierten Bad, welches die Temperatur der gesättigten Lösung bestimmt (T_2). Ein Kühlfinger, der auf einer tieferen Temperatur T_1 gehalten wird ($T_2 - T_1 = 2K$), und ein konzentrisches, zylindrisches Rohr bewirken die Konvektionsströmung der unterkühlten Lösung. Der Bodenkörper gewährleistet eine konstante Uebersättigung der Lösung. Auf der Plattform über dem Bodenkörper wachsen spontan gebildete Kristalle oder vorher eingeführte Keime während eines Monats zu etwa $1cm^3$ grossen, durchsichtigen Einkristallen heran.

e. Ernte und Aufbewahrung der Kristalle

Beim Herausnehmen aus dem Zuchtgefäss müssen die Kristalle sofort von Lösungsrückständen befreit und bei etwa 60°C bis 80°C vakuumgetrocknet werden, um ein Abscheiden von AgI auf ihrer Oberfläche zu vermeiden. Da sie empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind, müssen sie in trockenem Argon oder wasserfreien,

flüssigen Kohlenwasserstoffen aufbewahrt werden. Schleifen und Polieren sollte ebenfalls mit derartigen Kohlenwasserstoffen erfolgen.

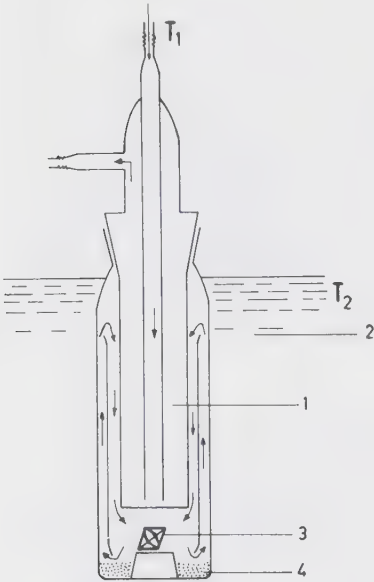


Fig. 5.b
Zuchtapparat nach dem Temperaturgradientenverfahren, die das Wachstum grosser RbAg_4I_5 -Einkristalle ermöglicht.

- 1 thermostatisierter Kühlfinger (Temperatur T_1)
- 2 thermostatisiertes Bad (Temperatur T_2)
- 3 im Wachstum befindlicher Kristall
- 4 Bodenkörper

f. Identifikation von RbAg_4I_5

Röntgenographische Strukturuntersuchungen (71) der Einkristalle bestätigen die von Geller (66) gefundene Struktur. Die Temperaturen der beiden Phasenübergänge (s. Einleitung) wurden eindeutig mit DTA-(72) und Leitfähigkeitsmessungen (72) bestätigt.

5.III Messverfahren

Die zur NQR-Messung verwendeten "Pulverproben" enthielten etwa 0.5mm grosse Einkristalle, die man leicht in der in Fig. 5.a gezeigten Apparatur herstellen kann. Die NQR-Linien, die, wie anschliessend gezeigt wird, dem ^{85}Rb und dem ^{87}Rb zuzuordnen sind, wurden zunächst mit einem superregenerativen Oszillator bestimmt. Mit dem Pulsspektrometer verfolgte man ihre tempera-

turabhängige Frequenzposition im Temperaturbereich $90\text{K} < T < 300\text{K}$ (Fig. 4.c).

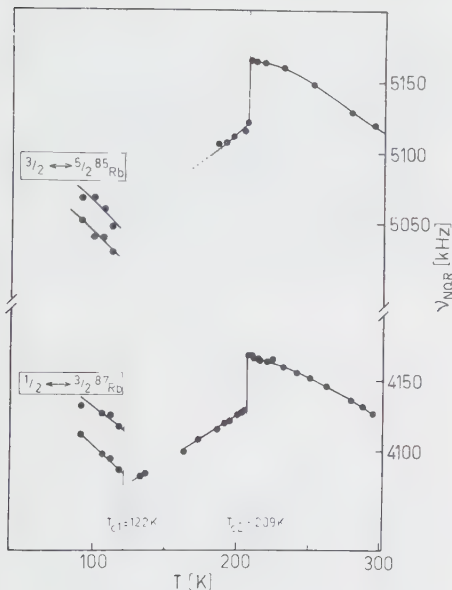


Fig. 5.c

NQR-Frequenzen von RbAg_4I_5 - Pulver des $1/2 \rightarrow 3/2$ -Spinüberganges (^{87}Rb) und des $3/2 \rightarrow 5/2$ - Spinüberganges (^{85}Rb). Die beiden Phasenübergänge des RbAg_4I_5 sind deutlich durch die Änderungen der NQR-Frequenzen markiert.

5.IV Auswertung, Messergebnis

Die bei 5MHz bzw. 4MHz befindlichen NQR-Linien werden dem $3/2 \rightarrow 5/2$ - Spinübergang des ^{85}Rb bzw. dem $1/2 \rightarrow 3/2$ - Spinübergang des ^{87}Rb zugeordnet, denn aus beiden NQR-Frequenzen erhält man nach 2.8 Quadrupolkopplungskonstanten (bei Raumtemperatur 17.06MHz (^{85}Rb), 8.26MHz (^{87}Rb)), deren Verhältnis genau dem der Quadrupolmomente von ^{85}Rb und ^{87}Rb entspricht. In $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ sind die höheren bzw. tieferen NQR-Frequenzen der Spinübergänge ($3/2 \rightarrow 5/2$ ^{85}Rb , $1/2 \rightarrow 3/2$ ^{87}Rb) jeweils auf diese Weise einander zuzuordnen.

Nach 2.8 verschwindet der Asymmetrieparameter in Einklang mit der axialen Symmetrie des Rb-Platzes.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden NQR-Frequenzen (Fig. 5.c) zeigt bei 209K und 122K diskontinuierliche Änderungen, in $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ eine zusätzliche Aufspaltung.

Beide Phasenübergänge sind in der Linienbreite (Fig. 5.d) gut ersichtlich. In $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ verschwinden die NQR-Linien durch Verbreiterung bei 160K, die des $1/2 \rightarrow 3/2$ -Spinüberganges (^{87}Rb)

ist vor dem Phasenübergang (122K) erneut, wenn auch schwach nachweisbar.

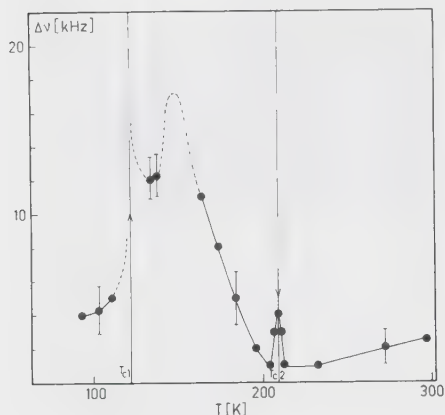


Fig. 5.d
Linienbreite $\Delta\nu$ (ganze Breite bei halber Intensität) der NQR-Linien des $1/2 \rightarrow 3/2$ - Spinüberganges (^{87}Rb). Die ausgezogenen Linien dienen zur Führung des Auges, die unterbrochenen sind im Text erklärt (5.V).

5.V Der Phasenübergang bei 209K ; Diffusion der Ag^+ -Ionen in RbAg_4I_5

Die Interpretation der NQR-Daten führt zu Diskrepanzen mit bisherigen Ergebnissen über die Art des Phasenüberganges bei 209K; unsere Ergebnisse sind jedoch durch neuere Theorien des Phasenüberganges in den superionenleitenden Zustand erklärbar. Die Breite der NQR-Linien ermöglicht eine Aussage über die Sprungfrequenz der Ag^+ -Ionen in $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$.

Nach bisherigen Erkenntnissen ist der Phasenübergang bei 209K von 2. Ordnung (63 , 62 , 70), insbesondere die spezifische Wärme (63) zeigt das charakteristische λ -Verhalten.

Die diskontinuierliche Änderung der NQR-Frequenzen bei 209K und ihr Temperaturverhalten bei Annäherung des Phasenüberganges sprechen eindeutig für einen Phasenübergang 1. Ordnung, auch wenn man einräumt, der Phasenübergang fände innerhalb eines Grades statt. Neuere Neutronenstreuexperimente (75) unterstreichen dieses Ergebnis, denn sie zeigen eine abrupte Änderung und ein Hysteresisverhalten der Intensität des transversalen, akustischen Phononenzweiges von 0.275meV.

Die relativen Verschiebungen der NQR-Frequenzen bei 209K sind

mit 1% jedoch recht klein, was auf geringe strukturelle Änderungen deutet, in Übereinstimmung mit den Raman-Messungen (74), die bei dieser Temperatur keinen Effekt zeigen.

Der Phasenübergang bei 209K ist daher vermutlich nur schwach 1. Ordnung und kann daher nicht durch das Temperaturverhalten der spezifischen Wärme (63) von einem Phasenübergang 2. Ordnung unterschieden werden.

Die Tatsache, dass in einem Superionenleiter wie RbAg_4I_5 zwei Phasenübergänge von 1. Ordnung existieren, was insbesondere unsere NQR-Messungen zeigen, wird in der Theorie von Lam und Bunde (15) und in der von Gurevich (13) beschrieben. Nach Gurevich kann der bei höheren Temperaturen stattfindende Phasenübergang bei geeigneter Parameterwahl kontinuierlich von 2. Ordnung zu 1. Ordnung übergehen; das heisst, ein Phasenübergang schwach 1. Ordnung ist nach dieser Theorie möglich.

In $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ist das Verschwinden und Wiederauftauchen der NQR-Linien des ^{87}Rb durch einen Diffusionsprozess der Ag^+ -Ionen zu erklären, dessen Spin-Gitter-Relaxationsrate einen intensiven Beitrag zur Linienbreite liefert. Wird nämlich $1/T_1$ grösser als die wahre Spin-Spin-Relaxationsrate, so ist die Linienbreite direkt durch $1/T_1$ bestimmt ($\Delta\nu \approx 1/T_1$).

Wenn T_1 durch die Theorie von Reif gegeben ist (2.1a), so äussert sich das Ratenmaximum durch die stark verbreiterte und nicht mehr nachweisbare NQR-Linie ($130\text{K} < T < 160\text{K}$) (Fig.5.c, Fig.5.d). Bei konstanter Ag^+ -Ionenkonzentration - dies ist für β - und $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ gewährleistet (*) - liegt das Ratenmaximum in der Mitte des eben genannten Temperaturintervalles, in welchem die NQR-Linie nicht beobachtbar ist - man berechnet daraus eine Sprungfrequenz von 25MHz bei 150K.

Das Verschwinden der NQR-Linien in γ - bzw. $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ unterhalb bzw. oberhalb des Phasenüberganges von 122K wäre ebenfalls durch Lebenszeitverbreiterung zu erklären und könnte ähnlich wie bei AgI das Schmelzen des Ag-Untergitters anzeigen.

Um weitere detaillierte Resultate ähnlich denen in AgI zu erhalten, sind ausgiebige NMR-Untersuchungen an grossen RbAg_4I_5 - Einkristallen geplant (105).

* Die Konzentration der an der Diffusion beteiligten Ag^+ -Ionen ist durch die gesamte Anzahl aller Ag^+ -Ionen (5.1) gegeben und daher temperaturunabhängig.

Zusammenfassung RbAg_4I_5

RbAg_4I_5 -Einkristalle von etwa 1cm^3 Grösse wurden aus wässriger Lösung (AgI , RbI in HI -Säure gelöst) gezüchtet.

An RbAg_4I_5 -Pulver wurden die NQR-Frequenzen des $3/2 \rightarrow 5/2$ -Spinüberganges (^{85}Rb) und des $1/2 \rightarrow 3/2$ -Spinüberganges (^{87}Rb) im Temperaturbereich $90\text{K} < T < 300\text{K}$ gemessen.

Danach ist der Phasenübergang bei 209K eindeutig 1.Ordnung - vermutlich nur schwach 1.Ordnung - aber nicht, wie von verschiedenen Autoren behauptet, von 2.Ordnung (63), (62).

Die Theorie von Gurevich (13) zeigt, dass in einem Superionenleiter zwei Phasenübergänge möglich sind: einer innerhalb der superionenleitenden Phase von schwach 1.Ordnung und ein zweiter von der normal- zur superionenleitenden Phase von ebenfalls 1. Ordnung.

Aus dem Temperaturverhalten der Linienbreite berechnet man für $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ eine Sprungfrequenz der Ag^+ -Ionen von 25MHz bei 150K .

6. Lithiumnitrid

Einleitung

Superionenleiter mit dem Kation Lithium sind von grossem physikalischem und technischem Interesse, da sie den Bau von Batterien günstigeren Leistungsgewichtes ermöglichen (77-79,81).

Die ionische Leitfähigkeit von Lithiumnitrid - dem am besten leitenden Li-Superionenleiter (80) - ist vergleichbar mit der der β -Ag-Alumina, jedoch erheblich geringer als die des α -AgI (Fig. 0.a). Im Gegensatz zu vielen anderen Superionenleitern ist die Leitfähigkeit des Li_3N stark anisotrop (80).

Eine normalionenleitende Tieftemperaturphase wie bei AgI und RbAg_4I_5 wurde bislang nicht gefunden; vermutlich ist Li_3N ein bis zu $T=0\text{K}$ "eingefrorener" Superionenleiter (7.).

Die Ziele der NMR-Untersuchung sind denen des Silberjodides ähnlich:

Aussagen über die Dynamik der Lithiumionen werden durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit und die Quadrupolkopplungskonstante ermöglicht. Von fundamentalem Interesse sind in Li_3N Diffusionsprozesse mit reduzierter Dimensionalität (82).

In der hexagonalen Einheitszelle (Fig.6.a) von Li_3N (Raumgruppe $P6/mmm$) haben Lithium und Stickstoff die Koordinaten (83) , (84) : $\text{Li}(1):(0,0,1/2)$, $\text{Li}(2):(1/3,2/3,0)$, $(2/3,1/3,0)$; $\text{N}:(0,0,0)$.

Die Struktur hat pro Einheitszelle zwei nichtäquivalente Li-Lagen: eine $\text{Li}(1)$ - und zwei $\text{Li}(2)$ -Lagen. Die Zellenabmessungen betragen: $a=3.648\text{\AA}$, $c=3.875\text{\AA}$.

Lithiumnitrid kann als Schichtstruktur betrachtet werden - hexagonal dichtgepackte Ebenen, die Stickstoff und Lithium auf $\text{Li}(2)$ -Lagen enthalten, sind durch Li^+ -Ionen auf $\text{Li}(1)$ -Lagen miteinander verbunden. Die $\text{Li}(2)$ -Lagen bilden drei, die $\text{Li}(1)$ -Lagen nur zwei chemische Bindungen mit dem Stickstoff, deren Länge $2.13\text{\AA}$ bzw. $1.94\text{\AA}$ beträgt.

In der Ebene der $\text{Li}(1)$ -Lagen befinden sich doppelt so viele Zwischengitterplätze (mit den Koordinaten $(1/3,1/3,1/2)$, $(2/3,2/3,1/2)$) wie $\text{Li}(1)$ -Lagen.

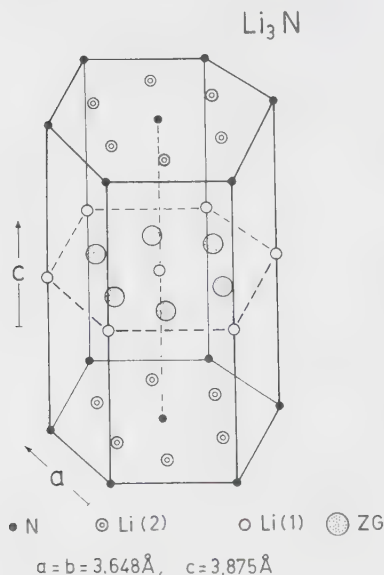


Fig. 6.a

Oben und unten befinden sich die Schichten, die Lithium auf den $\text{Li}(2)$ -Lagen und Stickstoff enthalten; in der Mitte die Schicht, die die Zwischengitterplätze und Lithium auf den $\text{Li}(1)$ -Lagen enthält.

6.II Li_3N -Proben

Die Darstellung von grossen Li_3N -Einkristallen ist erst in den letzten zwei Jahren nach einem modifizierten Czochralsky-Verfahren

gelungen (85).

Das Max-Planck-Institut Stuttgart stellte uns Proben sehr guter Qualität für NMR-Messungen zur Verfügung. Die Kristalle sind von zylindrischer Gestalt, etwa 8mm lang und 6mm im Durchmesser, wobei die c-Achse identisch mit der Zylinderachse ist.

Li_3N ist feuchtigkeitsempfindlich, insbesondere bei höheren Temperaturen führt der Kontakt mit der normalen Atmosphäre zur Abscheidung von LiOH . Die Kristalle dürfen nur sehr vorsichtig geschliffen werden, um zusätzliche Versetzungen zu vermeiden.

6.III Li_3N -Spektren, Messmethode

Bei Raumtemperatur ist das ^7Li -Spektrum (3/2-Spinsystem!) in Li_3N etwa 600kHz breit und besteht aus 5 Linien - zwei Satellitenpaare und ein Zentralsignal - (Fig.6.b). Beide Satellitenpaare verschwinden bei 400K sowohl durch Linienverbreiterung als auch durch Intensitätsverlust, ohne dass sich ihre Frequenzposition ändert. Bei Temperaturen über 550K ist das Spektrum nur noch etwa 5kHz breit und erneut in Zentralsignal, aber nur ein Satellitenpaar aufgespalten.

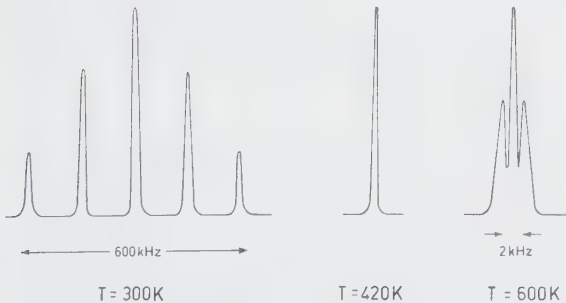


Fig. 6.b

NMR-Spektren von ^7Li in Li_3N bei verschiedenen Temperaturen.
(Das Magnetfeld H_0 ist parallel zur c-Achse des Kristalles orientiert.)

Die Frequenzposition der ^7Li -Resonanzen wurde in Abhängigkeit der Temperatur, eingestrahlter Radiofrequenz und Kristallorientierung ($\Phi: \angle(c, H_0)$) bezüglich dem äusseren Magnetfeld (H_0) bestimmt. Bei der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit ist zunächst abzu-

klären, ob mit einer bestimmten Messmethode genau definierte Anfangsbedingungen (2.III) zu erreichen sind: z.B. vollständige Anregung des gesamten Spektrums oder nur einzelner Linien.

Bei hohen Temperaturen ($T > 400\text{K}$) wird mit π -Pulsbreiten von 2 bis $6\mu\text{s}$ die Kernspinnmagnetisierung aller Linien des 5kHz breiten Spektrums umgekehrt, im Temperaturintervall $400\text{K} < T < 550\text{K}$ nur die Zentrallinie, vielleicht auch "verschmierte" Satelliten. Die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit der Zentrallinie erfolgte mit der π - $\pi/2$ -Pulssequenz. Die Umkehrung der Kernspinnmagnetisierung nach einem π -Puls gelang nahezu in idealer Weise. Man erhält aus der Erholung der Kernspinnmagnetisierung bei fast allen Orientierungswinkeln ϕ (ausser bei $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 54.4^\circ$) zwei Relaxationszeiten.

Bei tiefen Temperaturen ($T < 400\text{K}$) dagegen kann die Kernspinnmagnetisierung aller Linien des nun 600kHz breiten Spektrums auch nicht mit den kürzesten π -Pulsen ($\sim 0.8\mu\text{s}$) umgekehrt werden. Nur mit einer intensiven $n\pi/2$ -Pulsfolge können alle 5 Linien gesättigt werden (Breite des $\pi/2$ -Pulses $\approx 0.4\mu\text{s}$, Pulsabstand $100\mu\text{s}$ bis $200\mu\text{s}$, Dauer der Pulsfolge $> 20\text{ms}$). Mit einer $n\pi/2$ - $\pi/2$ -Pulssequenz mit den eben genannten Spezifikationen erhält man eine einzige Spin-Gitter-Relaxationszeit im s-Bereich.

Regt man dagegen nur eine einzelne Linie an, Satelliten oder Zentralsignal (Breite des $\pi/2$ -Pulses $20\mu\text{s}$, Pulsabstand $500\mu\text{s}$, Dauer der Sättigungsfolge $< 10\text{ms}$), so erhält man zwei Spin-Gitter-Relaxationszeiten, die eine im ms-Bereich, die andere im s-Bereich. Die längere ist nahezu von den Spezifikationen der Sättigungsfolge unabhängig und identisch mit derjenigen bei vollständiger Sättigung aller Linien des Spektrums.

Je selektiver die Sättigungsfolge (Vergrössern der Pulsbreite), um so grösser ist der Sättigungswert der Kernspinnmagnetisierung der kürzeren Relaxationszeit, zugleich nimmt diese von etwa 2ms auf 5ms (bei Raumtemperatur) zu.

Da bislang mit solchen selektiven Sättigungsfolgen keine systematischen Messungen unternommen wurden, fehlt eine NMR-theoretische Erklärung für die kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit und deren Abhängigkeit von den Spezifikationen der Sättigungsfolge. Die weitere Diskussion beschränkt sich daher ausschliesslich auf die längere Spin-Gitter-Relaxationszeit.

6.IV Messergebnisse, Auswertung

a. Quadrupolkopplungskonstante

Statische Quadrupolwechselwirkung bestimmt die Frequenzposition aller ^7Li -Resonanzen. Der Frequenzabstand der beiden Satellitenpaare in Abhängigkeit der Kristallorientierung ($T < 400\text{K}$) ist exakt durch 2.6 zu erfassen (Fig.6.c); dasselbe gilt für das Satellitenpaar bei hohen Temperaturen ($T > 550\text{K}$).

Die Frequenzposition des Zentralsignales in Abhängigkeit der Kristallorientierung ist für $T < 550\text{K}$ durch 2.7 analog zu Fig. 4.c darstellbar.

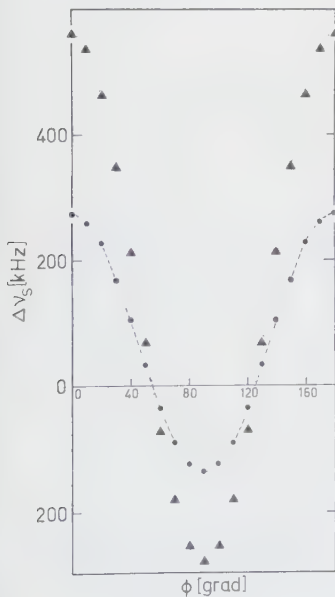


Fig. 6.c

Frequenzabstand $\Delta\nu_S$ des inneren und äusseren Satellitenpaares bei 300K in Funktion der Kristallorientierung (c-Achse) bezüglich dem äusseren Magnetfeld (H_0), $\Phi: \star(c, H_0)$. Die punktierten bzw. gestrichelten Linien repräsentieren die Anpassung 2.6.

Die Resonanzverschiebungen ermöglichen die Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten (Fig.6.d): Li_3N hat bis 350K zwei Quadrupolkopplungskonstanten $284 \pm 1\text{kHz}$ und $583 \pm 3\text{kHz}$. Bei 400K ist eine weitere Kopplungskonstante von 410kHz vorhanden, die nahezu dem arithmetischen Mittel der beiden eben genannten entspricht, und bei 550K beobachtet man anstelle dieser eine sehr kleine Kopplungskonstante von etwa 2kHz.

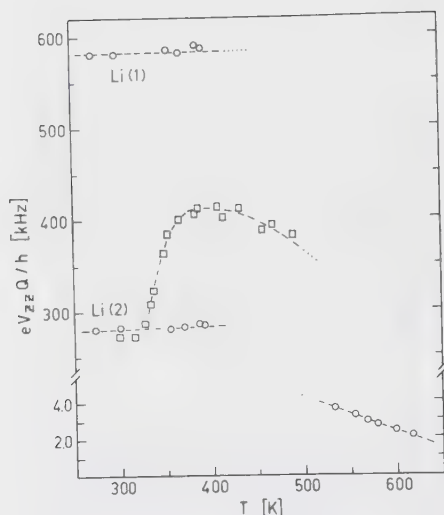


Fig. 6.d

Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten $eV_{zz}Q/h$ von Li in Li_3N , die aus der Satellitenaufspaltung 1. Ordnung ($\circ$) bzw. der Verschiebung des Zentralsignales in 2. Ordnung ($\square$) bestimmt wurde. (Man beachte die verschiedenen Skalen der Ordinate)

b. Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist, wie dieser Abschnitt zeigt (Fig. 6.d, 6.e), sowohl in der Orientierung $\Phi=0^\circ$ als auch $\Phi=90^\circ$ in einen Hochtemperaturanteil T_1 inter und einen Tieftemperaturanteil T_1 intra zerlegbar, (Index "inter" und "intra" siehe 6.V)

$$6.1 \quad 1/T_1 = 1/T_1 \text{ inter} + 1/T_1 \text{ intra}$$

die, wie das Folgende zeigt, ihre Ursache in zwei Diffusionsprozessen der Li^+ -Ionen haben.

Der Hochtemperaturanteil T_1 inter ist für $T > 450K$ direkt durch die experimentellen T_1 -Daten gegeben und erfüllt, wie man Fig. 6.e, 6.f entnimmt, alle Voraussetzungen, die durch Lorentz-förmige Uebergangswahrscheinlichkeiten bedingt sind (2.23): ausgeprägte Maxima der Relaxationsrate mit symmetrischen, auch bei verschiedenen Orientierungen, gleich steilen Flanken im $\ln 1/T_1 - 1/T$ -Diagramm; oberhalb der Temperatur des Ratenmaximums ist $1/T_1$ inter frequenzunabhängig, darunter frequenzabhängig, d.h. proportional zu $1/\omega^2$; der Maximalwert ist proportional zu $1/\omega$.

Für einen Superionenleiter wie Li_3N kann dies nur bedeuten, dass T_1 inter durch einen Diffusionsprozess der Li^+ -Ionen verursacht wird.

$1/T_1$ inter wird zu tieferen Temperaturen extrapoliert und von der experimentell ermittelten Spin-Gitter-Relaxationsrate nach 6.1 separiert. Die Extrapolation findet darin ihre Berechtigung, dass sich für T_1 intra, dem Tieftemperaturanteil, im $\ln 1/T_1 - 1/T$ - Diagramm (Fig. 6.e, 6.f) eine frequenzunabhängige Flanke ergibt, die in den Orientierungen $\phi=0^\circ$ und $\phi=90^\circ$ gleiche Steigung hat (strichpunktierte Linie in Fig. 6.e, 6.f).

Als Relaxationsmechanismus kommt für T_1 inter wegen der Kürze der Spin-Gitter-Relaxationszeit nur die Quadrupolwechselwirkung in Frage. Für T_1 intra nach 6.5 vermutlich ebenfalls Quadrupolwechselwirkung.

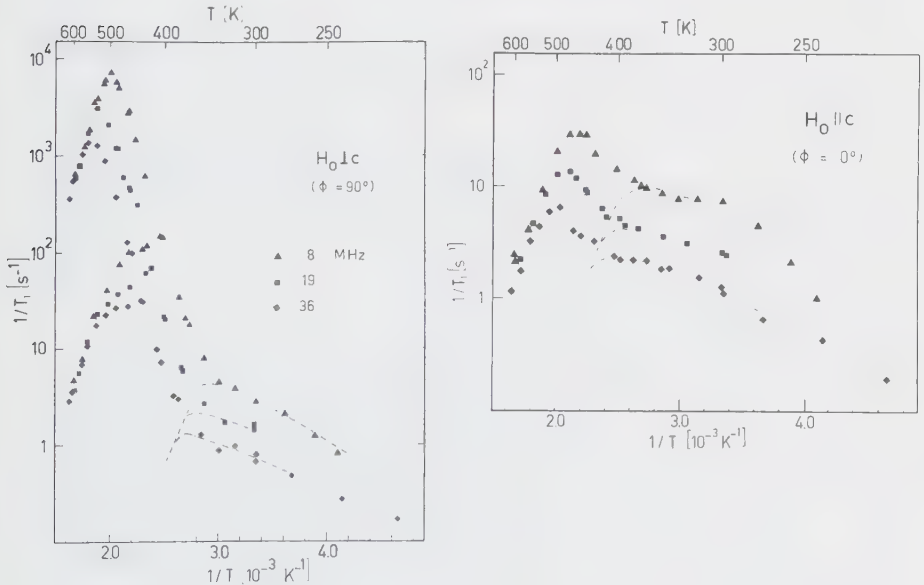


Fig. 6.e, 6.f

Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^7Li in Li_3N in Funktion der inversen Temperatur für die Orientierung $\phi=0^\circ$ und $\phi=90^\circ$ ($\phi: \angle(c, H_0)$) bei den NMR-Frequenzen 8 MHz $\blacktriangle$, 19 MHz $\blacksquare$ und 36 MHz $\blacklozenge$. Die punktierte Linie repräsentiert die Anpassung 6.2, die strichpunktierte ist im Text erklärt und die gestrichelte dient zur Führung des Auges.

Ferner ist T_1^{-1} inter bei $\phi=90^\circ$ (Fig. 6.e) und nahezu allen übrigen Winkeln (Fig. 6.g) durch zwei Relaxationsraten bestimmt, die mit $2W_1$ und $2W_2$ zu identifizieren sind. Bei $\phi=0^\circ$ und $\phi=54,4^\circ$, wo man nur eine einzige Relaxationszeit beobachtet, sind W_1 und W_2 offensichtlich von gleicher Grösse. Zwei verschiedene Diffusionsprozesse der Li^+ -Ionen als Ursache der beiden Relaxationsraten kommen nicht in Frage, denn die Kernspinerholung von ^6Li hat im gesamten Temperaturbereich in Uebereinstimmung mit der NMR-Theorie des Spin-1-Systems stets eine einzige Spin-Gitter-Relaxationszeit (104).

Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von T_1 inter ist dann wie folgt darstellbar,

$$6.2 \quad \begin{aligned} 1/T_1^{(1)} \text{ inter} &= 2W_1 = C_1 n (\nu/\nu^2 + w^2) \\ 1/T_1^{(2)} \text{ inter} &= 2W_2 = C_2 n (\nu/\nu^2 + 4w^2) \quad (C_1, C_2: \text{Konstanten}) \end{aligned}$$

wobei $1/T_1^{(2)}$ die Relaxationsrate ist, die bei der höheren Temperatur ihr Maximum erreicht (Fig. 6.e). 6.2 entspricht genau dem in 2.22 dargestellten Ausdruck für die Uebergangswahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 . Danach bestimmen C_1 und C_2 die Orientierungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit und so die Dimensionalität des Diffusionsprozesses.

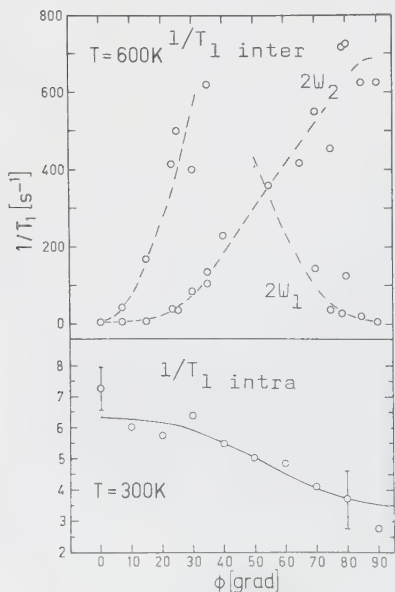


Fig. 6.g

Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^6Li in Li_3N bei 300K und 600K in Funktion der Kristallorientierung (ϕ) bezüglich dem äusseren Magnetfeld H_0 ($\phi: \angle(c, H_0)$). Die Raten bei 600° sind mit den Uebergangswahrscheinlichkeiten $2W_1$ und $2W_2$ zu identifizieren. Die gestrichelte Linie dient zur Führung des Auges, die durchgezogene repräsentiert die Anpassung 6.6.

Der Tieftemperaturanteil $1/T_{1 \text{ intra}}$ mit schwächer ausgeprägten Ratenmaxima und unsymmetrischen Flanken ist aus ähnlichen Gründen wie oben die Folge eines Diffusionsprozesses:

Da $T_{1 \text{ intra}}$ für Temperaturen am Ratenmaximum und darunter proportional zu ω ist, entsteht die flache frequenzabhängige Flanke (Fig. 6.e, 6.f) möglicherweise durch Überlagerung von Raten-Maxima mit unterschiedlichen Temperaturpositionen, die die Folge einer räumlich variierenden Aktivierungsenergie E sein können.

$T_{1 \text{ intra}}$ ist dann wie folgt darstellbar:

$$6.3 \quad 1/T_{1 \text{ intra}} = n \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \omega(E) / \omega^2(E) + \omega^2(*)$$

$G(E)$ ist eine Verteilung der Aktivierungsenergie, die bei 0.5eV ihre obere Grenze hat. 0.5eV erhält man unabhängig von der Orientierung aus der Steigung der frequenzunabhängigen Flanke (strichpunktierte Linie in Fig. 6.e, 6.f).

Beide Satellitenpaare haben dieselbe Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1 \text{ intra}}$ wie das Zentralsignal.

6.V Diffusionsprozesse der Li^+ -Ionen in Li_3N

Dieser Abschnitt zeigt, dass zwei Diffusionsprozesse der Li^+ -Ionen in Li_3N die Spin-Gitter-Relaxationszeit, die Quadrupolkopplungskonstante und die Dipollinienbreite (87) beeinflussen:

- Diffusion der Li^+ -Ionen senkrecht zu den Schichten der Li(2)-Lagen (Fig. 6.a) (Inter-Schicht-Diffusion).
- Diffusion der Li^+ -Ionen oder Li-Fehlstellen in diesen Schichten (Intra-Schicht-Diffusion).

Ferner gibt das Hochtemperaturverhalten der Quadrupolkopplungskonstanten vermutlich direkte Evidenz für den Aufenthalt des Li^+ -Ions auf dem Zwischengitterplatz in der Li(1)-Ebene (6.I).

a. Inter-Schicht-Diffusion

Die Li^+ -Ionen bewegen sich senkrecht zu den Schichten vom Li(2)-Platz über ein oder mehrere Zwischengitterplätze zum Li(1)-Platz, was die folgenden Argumente verifizieren:

- * Mit einer analogen Überlegung wurde die Li^+ -Ionendiffusion in $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ erklärt (86).

Die beiden Quadrupolkopplungskonstanten bei Raumtemperatur, 284kHz und 583kHz (Fig. 6.d), können eindeutig gemäss dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Satelliten der Li(2)- bzw. der Li(1)-Lage zugeordnet werden (Nach 6.I enthält die Einheitszelle doppelt so viele Li(2)- wie Li(1)-Plätze!); im Gegensatz zu den NMR-Messungen an Li_3N -Pulver (87), wo eine umgekehrte Zuordnung erfolgte.

Die Quadrupolkopplungskonstante 410kHz ist nur als zeitlicher Mittelwert der Kopplungskonstanten 284kHz und 583kHz zu deuten und daher ein direkter Hinweis für einen chemischen Austausch von Li^+ -Ionen der Li(2)- und der Li(1)-Lage. Dieser Austausch ist ein Diffusionsprozess senkrecht zu den Schichten - die Inter-Schicht-Diffusion.

Ausgemittelt werden hierbei die verschiedenen NMR-Linien der Li(1)- bzw. der Li(2)-Lage. Dies geschieht bei den Zentrallinien, wenn die Austauschfrequenz, d.h. die Sprungfrequenz der Inter-Schicht-Diffusion, den Frequenzabstand der Zentrallinien erreicht. Da die intensivere, zur Li(2)-Lage gehörige Zentrallinie diejenige der Li(1)-Lage stark überlappt, beobachtet man im Temperaturintervall $340\text{K} < T < 360\text{K}$ den Mittelungsprozess bei der Li(2)-Zentrallinie durch einen steilen Anstieg der Quadrupolkopplungskonstanten (aus der 2.Ordnung der Resonanzverschiebung der Zentrallinie (2.7) ermittelt) von 284kHz auf etwa 400kHz (Fig. 6.d). Die Sprungfrequenz beträgt daher ungefähr 5kHz bei 340K.

Hat die Sprungfrequenz den Frequenzabstand der zur Li(1)- bzw. Li(2)-Lage gehörigen Satellitenpaare, der in Funktion der Kristallorientierung etwa 500kHz überstreicht, erreicht, so werden auch diese ausgemittelt. Der Mittelungsprozess äussert sich hier durch das Verschwinden beider Satellitenpaare bzw. der Quadrupolkopplungskonstanten 284kHz und 583kHz (aus 1.Ordnung der Resonanzverschiebung der Satelliten (2.6) bestimmt) bei 380K (Fig. 6.d). Die Sprungfrequenz beträgt daher etwa 500kHz bei 380K. Das ausgemittelte Satellitenpaar, das einen Abstand von 400kHz hat, ist wegen starker Linienverbreiterung nicht beobachtbar; nur am magischen Winkel $\theta = 54.4^\circ$ findet man neben dem Zentralsignal eine

intensive Linie ($T > 380\text{K}$), die dem "Kreuzungspunkt" (*) dieses Satellitenpaares entspricht.

Die Temperaturpositionen der Ratenmaxima von $1/T_1$ inter (Fig.6.f) ermöglichen die Berechnung von Sprungfrequenzen:

50MHz bei 460K, 120MHz bei 485K und 230MHz bei 500K welche sich mit denen, die aus dem Verhalten der Quadrupolkopplungskonstanten ermittelt wurden, in ein Arrheniusgesetz einfügen.

$$6.4 \quad \nu = \nu_0 \text{ inter} \exp(-E_{\nu}/kT) \quad \nu_0 \text{ inter} = 5.4 \cdot 10^{16} \text{ Hz} \\ E_{\nu} = 0.83 \text{ eV}$$

Die Aktivierungsenergie E_{ν} erhält man aus sämtlichen Flankensteigungen in Fig. 6.e, 6.f.

Der Hochtemperaturanteil der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 inter findet daher seine Ursache in der Inter-Schicht-Diffusion der Li^+ -Ionen.

Trotz der relativ guten Darstellung der Sprungfrequenzen nach 6.4, sollte man bedenken, dass die Versuchsfrequenz ν_0 einen völlig unrealistischen Wert annimmt, der keinesfalls mit einer Phononenfrequenz gleichzusetzen ist. Auch die Aktivierungsenergie der Sprungfrequenz ist mit 0.83eV erheblich zu gross. (89,90) Bislang konnte keine theoretische Erklärung dafür gefunden werden, möglicherweise ist eine andere Interpretation der Korrelationszeit in 2.22 nötig.

Auch für die ungewöhnliche Orientierungsabhängigkeit von T_1 inter (Fig.6.g oben) existiert noch kein Modell. Mit grösster Wahrscheinlichkeit kommt ein eindimensionaler Diffusionsprozess dafür in Frage, da die dreidimensional isotrope Diffusion (Spin-Gitter-Relaxation nach Reif-Theorie 2.IVa) bzw. die zweidimensionale Diffusion in Schichten (Spin-Gitter-Relaxation nach der für zwei Dimensionen erweiterten Reif-Theorie) (2.IVa) die Orientierungsabhängigkeit von T_1 inter niemals erklären kann.

Alle Li^+ -Ionen auf Li(2)-Lagen haben dieselbe Wahrscheinlichkeit, um an der Inter-Schicht-Diffusion teilnehmen zu können. Die Li^+ -Ionenkonzentration dieses Diffusionsprozesses ist daher in Uebereinstimmung mit dem Experiment nicht thermisch aktiviert, da die Flanken in Fig. 6.e, 6.f bezüglich den Ratenmaxima symmetrisch sind.

Die drastische Abnahme der Quadrupolkopplungskonstanten von 400kHz

* In 2.Ordnung Störungsrechnung fallen Zentralsignal und Satellitenkreuzungspunkt nicht zusammen (4)!

auf 2kHz (Fig.6.d) ist möglicherweise ein direkter Hinweis, dass das Li-Ion bei der Inter-Schicht-Diffusion den Zwischengitterplatz (Fig. 6.a) besetzt:

Der Zwischengitterplatz hat nach 6.I wie die Li(1)- bzw. die Li(2)-Lage eine axialsymmetrische Umgebung; ein auf ihm befindliches Li^+ -Ion bewirkt einen verschwindenden Asymmetrieparameter am Ort des betrachteten NMR-Kernes. Nimmt man ferner an, dass dieses Li^+ -Ion dort eine Quadrupolkopplungskonstante von etwa gleicher Grösse, aber umgekehrten Vorzeichens wie das der Li(1)- bzw. der Li(2)-Lage zur Folge hat, so wird die Abnahme der Quadrupolkopplungskonstante bei hohen Temperaturen verständlich: Mit steigender Temperatur wird die Sprungfrequenz so gross, dass die Verweilzeit auf dem Li(1)- bzw. Li(2)-Platz vergleichbar mit der des Zwischengitterplatzes wird. Experimentell beobachtet man dann eine gemittelte Quadrupolkopplungskonstante, die sich dann aus den Beiträgen der Li(1)-Lage, Li(2)-Lage und des negativen Anteils des Zwischengitterplatzes zusammensetzt.

b. Intra-Schicht-Diffusion

Die folgende Diskussion kann nicht genau klären, ob nur Li^+ -Ionen, nur Li-Fehlstellen oder beide gleichermassen in den Schichten der Li(1)- bzw. der Li(2)-Lagen diffundieren. Nur der zweidimensionale Charakter der Diffusion wird bestätigt.

Die hohe ionische Leitfähigkeit senkrecht zur c-Achse (Fig.0.a), die massgebend die Superionenleitfähigkeit in Li_3N bestimmt, fordert einen Diffusionsprozess vom eben erwähnten Typ.

Weiterhin wird die Diffusion in nur zwei Dimensionen ersichtlich, da die Orientierungsabhängigkeit von $1/T_1$ intra nahe dem Ratenmaximum bei 300K (Fig.6.g unten) durch die für zwei Dimensionen erweiterte Reif-Theorie (2.IVa) erklärbar ist. Unter der Annahme einer Spintemperatur gilt für die Relaxationsrate des 3/2-Spin-systems (91):

$$6.5 \quad 1/T_1 = 0.4(w_1 + 4w_2)$$

Mit w_1 und w_2 aus der für zwei Dimensionen entwickelten Reif-Theorie (2.26) erhält man für T_1 intra den folgenden Ausdruck, wenn man zudem berücksichtigt, dass gemäss 6.5 das Ratenmaximum nahe der doppelten NMR-Frequenz liegt:

$$6.6 \quad 1/T_{1 \text{ intra}} = 3/16 (e^2 \beta_Q / \hbar a^2)^2 (n\nu / (\nu^2 + \omega^2)) \\ [0.2(\sin^2 \phi - 0.75 \sin^4 \phi) + 0.25(\cos^2 \phi + 0.375 \sin^4 \phi)]$$

Mit 6.6 kann die oben erwähnte Orientierungsabhängigkeit von $1/T_{1 \text{ intra}}$ dargestellt werden. Die Aussagekraft dieser Anpassung ist jedoch durch die relativ grossen Fehler von $T_{1 \text{ intra}}$ gemindert.

Die mit der Temperatur zunehmende Sprungfrequenz der Intra-Schicht-Diffusion wirkt sich zunächst auf die Dipollinienbreite aus, die sich bei 220K von 16kHz auf 2kHz reduziert (87). Die Sprungfrequenz beträgt daher etwa 2kHz bei 220K.

Bei 300K hat diese den Radiofrequenzbereich erreicht und liefert einen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxationszeit. Aus der Temperaturposition der Ratenmaxima (Fig. 6.f) erhält man eine Sprungfrequenz von 100MHz bei 350K.

Da sich beide Daten der Sprungfrequenz in ein Arrheniusgesetz einfügen, sind die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1 \text{ intra}}$ und die Reduktion der Dipollinienbreite demselben Diffusionsprozess zuzuordnen.

$$6.7 \quad \nu = \nu_{0 \text{ intra}} \exp(-E_{\nu \text{ intra}}/kT) \quad E_{\nu \text{ intra}} = 0.5 \text{ eV} \\ \nu_{0 \text{ intra}} = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Die Aktivierungsenergie $E_{\nu \text{ intra}}$ wurde aus der frequenzunabhängigen Flanke (strichpunktierte Linie in Fig. 6.e, 6.f) ermittelt. Bezüglich $E_{\nu \text{ intra}}$ und der Versuchsfrequenz $\nu_{0 \text{ intra}}$, die ebenfalls zu gross sind, gelten dieselben Bemerkungen wie in 6.Va.

Die Tatsache, dass beide Satellitenpaare dieselbe Spin-Gitter-Relaxationszeit besitzen, gibt Anlass zu der folgenden Erklärung: Durch die Inter-Schicht-Diffusion werden Li^+ -Ionen auf die Zwischengitterplätze der Li(1)-Ebene befördert. Wenn auf dem Netz der Zwischengitterplätze genau so viele Li^+ -Ionen wie Li-Fehlstellen in der Ebene der Li(2)-Plätze mit etwa derselben Dynamik diffundieren, so ist nach 2.22 die Spin-Gitter-Relaxationszeit des ^7Li auf der Li(1)- bzw. Li(2)-Lage gleich, denn die Zwischengitterplätze haben zu den Li(1)-Lagen denselben Abstand wie die Fehlstellen zu den Li(2)-Lagen.

6.VI Ionische Leitfähigkeit

Mit der Intra- und Inter-Schicht-Diffusion sollte es möglich sein, die ionische Leitfähigkeit in Li_3N zu beschreiben.

Insbesondere müssten dann die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit ($0.29\text{eV}(\sigma_{\parallel c})$, $0.49\text{eV}(\sigma_{\perp c})$) (80), da sie die der Beweglichkeit, also der Sprungfrequenz bereits enthalten (4.12), generell grösser sein als die der Intra- bzw. Inter-Schicht-Diffusion, was mit 0.5eV bzw. 0.83eV im entferntesten nicht der Fall ist. Man sollte diese Tatsache gemeinsam mit den zu grossen Versuchsfrequenzen ν_o^{intra} , ν_o^{inter} im Zusammenhang damit sehen, dass eine geeignete Theorie, die die Spin-Gitter-Relaxation diffundierender Ionen bei reduzierter Dimensionalität besser als 2.IV, 2.22 beschreibt, nicht existiert.

Trotzdem sind die entsprechenden Verhältnisse der Aktivierungsenergien von Leitfähigkeit und Sprungfrequenz nahezu gleich, was ein zusätzlicher Hinweis auf die richtige Identifikation der Diffusionsprozesse ist.

6.VII Röntgenographische Untersuchungen

Mit röntgenographischen Methoden wird die Restelektronendichte, die ein Mass für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Li^+ -Ionen ist, in den betreffenden Diffusionswegen ermittelt (92).

Fig. 6.h stellt die senkrecht zur c-Achse stehende Ebene der $\text{Li}(2)$ -Lagen dar und zeigt, wie die Intra-Schicht-Diffusion mit zunehmender Temperatur an Bedeutung gewinnt. Fig. 6.i zeigt einen Schnitt parallel zur c-Achse. Mit steigender Temperatur entstehen Auswüchse der Restelektronendichte, die von den $\text{Li}(2)$ -Lagen einer Schicht auf die $\text{Li}(2)$ -Lagen der übernächsten Schicht zielen. Dies legt einen Diffusionsprozess von einer $\text{Li}(2)$ -Lage durch die Ebene der $\text{Li}(1)$ -Lagen zu einer weiteren $\text{Li}(2)$ -Lage nahe (92).

Der chemische Austausch der Li^+ -Ionen von der $\text{Li}(2)$ - zur $\text{Li}(1)$ -Lage (6.Va), abgeleitet von NMR-Ergebnissen, wird aus den röntgenographischen Untersuchungen nicht ersichtlich. Die Restelektronendichte an der $\text{Li}(1)$ -Lage (Fig. 6.i) zeigt, dass das Li^+ -Ion hier nahezu fixiert ist.

Dieser Widerspruch konnte bislang nicht geklärt werden. Man sollte jedoch bedenken, dass die Kernresonanz im allgemeinen nur Diffu-

sionsprozesse detektieren kann, deren Sprungfrequenzen nicht über 10^8 bis 10^9 Hz liegen. Ein weiterer Diffusionsprozess in der oben beschriebenen Art wäre demnach nicht völlig auszuschliessen.

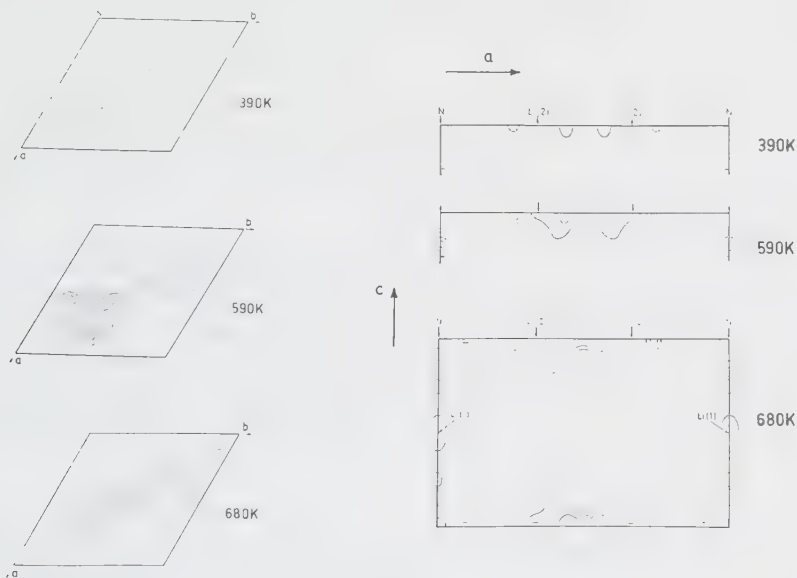


Fig. 6.h

Restelektronendichte in den Ebenen der Li(2)-Lage bei verschiedenen Temperaturen (nach Schulz (92)).

Fig. 6.i

Restelektronendichte in der Schnittfläche, die parallel zur c-Achse orientiert ist und Li(2)- sowie Li(1)-Lagen enthält.

Zusammenfassung Lithiumnitrid

Im Superionenleiter Li_3N wurden die Quadrupolkopplungskonstante und die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^7Li in Abhängigkeit von der Temperatur, der Frequenz und der Kristallorientierung bezüglich dem äusseren Magnetfeld gemessen.

Das Verhalten der Spin-Gitter-Relaxationsrate, bei der man zwei Anteile unterscheidet ($1/T_1^{\text{inter}}$, $1/T_1^{\text{intra}}$), und das der Quadrupolkopplungskonstanten ist durch zwei Diffusionsprozesse der Li^+ -Ionen zu erklären, welche auch durch die ionische Leitfähigkeit und die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung nahegelegt werden.

1. Inter-Schicht-Diffusion

Li^+ -Ionen bewegen sich senkrecht zu den Ebenen der $\text{Li}(2)$ -Lagen vom $\text{Li}(2)$ Platz über einen oder mehrere Zwischengitterplätze zum $\text{Li}(1)$ -Platz, bestätigt durch Mittelwertbildung der Quadrupolkopplungskonstanten. Die Sprungfrequenz dieses Diffusionsprozesses beträgt 230 MHz bei 500 K. Die drastische Abnahme der Quadrupolkopplungskonstanten bei hohen Temperaturen ist vermutlich durch den Aufenthalt der Li^+ -Ionen auf dem Zwischengitterplatz zu erklären.

2. Intra-Schicht-Diffusion

Li^+ -Ionen, Li-Fehlstellen oder beide gleichermaßen diffundieren in den Ebenen der $\text{Li}(1)$ - bzw. $\text{Li}(2)$ -Lagen. Der zweidimensionale Charakter der Diffusion wird durch die Orientierungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1^{\text{intra}}$ bestätigt. Bei 350 K beträgt die Sprungfrequenz 100 MHz.

Eine unfassende theoretische Behandlung der Spin-Gitter-Relaxationszeit dieser beiden Diffusionsprozesse gelang nicht; insbesondere zeigen sich bei der in 6.V dargestellten Interpretation einige Unklarheiten: für die ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit von T_1^{inter} konnte kein theoretisches Modell gefunden werden, die Aktivierungsenergie beider Diffusionsprozesse sind zu gross und die entsprechenden Versuchsfrequenzen (die im allgemeinen Phononenfrequenzen sind) haben unrealistische Werte.

Die Ausführungen über Li_3N zeigen, dass detaillierte theoretische Betrachtungen der Spin-Gitter-Relaxation von Diffusionsprozessen mit reduzierter Dimensionalität nötig sind.

7. Gemeinsame Aspekte der Superionenleiter AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N

Bei den Superionenleitern AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N ermöglichte das Temperaturverhalten der Spin-Gitter-Relaxationszeit Aussagen über Diffusionsprozesse des leitenden Kations. Mit derselben Methode wurde CuI (53), PbF_2 (93), $\beta\text{-LiAlO}_4$ (86) und $\text{Na-}\beta\text{-Alumina}$ (86) erfolgreich untersucht.

AgI und Li_3N zeigen, wie die Dimensionalität des Diffusionsprozesses mit der Orientierungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate korreliert ist: die dreidimensionale langreichweitige Diffusion der Ag^+ -Ionen in AgI bewirkt eine orientierungsunabhängige Spin-Gitter-Relaxationszeit (4.IVc); die zweidimensionale Intra-Schicht-Diffusion der Li^+ -Ionen in Li_3N eine Spin-Gitter-Relaxationszeit mit nur geringer Orientierungsabhängigkeit (6.V b, Fig.6.g), und die eindimensionale Inter-Schicht-Diffusion der Li^+ -Ionen in Li_3N hat eine, bei verschiedenen Kristallorientierungen um Größenordnungen schwankende Spin-Gitter-Relaxationszeit (6.Va, Fig.6.e, 6.f, 6.g).

Bei AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N lässt sich die normierte Ionenkonzentration auf Zwischengitterplätzen qualitativ durch die Theorie von Gurevich (13) beschreiben:

Fig.7.a gibt vereinfacht die normierte Ionenkonzentration in AgI wieder. Obwohl hier $g(T)$ die aus NMR-Daten gefundenen Sprungfrequenz-(Fig.4.h) und Konzentrationswerte nicht richtig beschreibt (nach Gurevich, wie auch nach Rice, Strässler und Toombs folgt $g(T)$ annähernd einem Arrheniusgesetz), wird der Phasenübergang $\beta\text{-Ag} \rightarrow \alpha\text{-AgI}$ (420K) durch das steile Anwachsen der Ionenkonzentration auf $g \approx 1$ in $\alpha\text{-AgI}$ korrekt dargestellt.

Fig.7.b gibt die beiden Phasenübergänge in RbAg_4I_5 richtig wieder, wobei der bei 209K stattfindende schwach 1.Ordnung ist (5.V).

Nach Fig.7.c ist Li_3N ein bis zu $T=0$ eingefrorener Superionenleiter. Die Ionenkonzentration nimmt nur geringfügig mit der Temperatur ab - dies in Einklang mit der etwa konstanten Ionenkonzentration der Inter-Schicht-Diffusion (6.V). $g=1$ ist bei Li_3N allerdings nur einem Bruchteil der Gesamtanzahl der Li^+ -Ionen zuzuordnen.

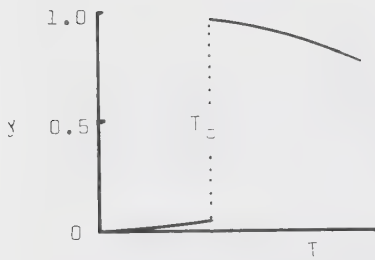
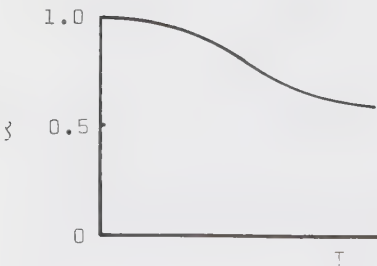
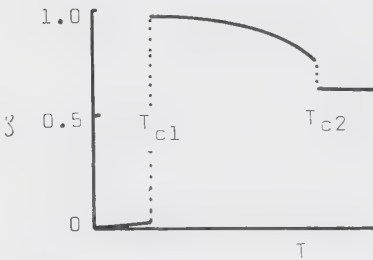


Fig. 7.a, 7.b, 7.c

Qualitative Temperaturabhängigkeit
der normierten Ionenkonzentration (ξ)
in AgI , RbAg_4I_5 und Li_3N
(nach Gurevich) (13).



Anhang

A.I Berechnung der Konstanten α und D

Die Konstanten α und D werden aus den Maximalwerten von $1/T_{1L}$ bei den NMR-Frequenzen 12.4MHz und 18MHz bestimmt.

$1/T_{1L}$ (4.7) erreicht bei der Sprungfrequenz

$$A.1 \quad \nu(\max) = (\alpha^2 - 1)^{1/2} \omega$$

ein Maximum:

$$A.2 \quad 1/T_{1L}(\max) = D(1 + \alpha/1 - \alpha)^{0.5(1 + 1/\alpha)} [1 + (1 + \alpha/1 - \alpha)]^{-1} \omega^{1/\alpha - 1}$$

Dem Verhältnis der Maximalwerte für 12.4MHz und 18MHz (aus Fig. 4.f) entnimmt man unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen den Parameter α ($\alpha = 2 \pm 0.1$).

D wird nach A.2 berechnet und man erhält für 12.4MHz, als auch für 18MHz denselben Wert $D = (2.4 \pm 0.5) 10^8 s^{3/2}$.

Die Differenz der T_{1L}^{-1} -Daten

$$A.3 \quad \Delta = D \nu^{1 + 1/\alpha} [(w_1^2 + \nu^2)^{-1} - (w_2^2 + \nu^2)^{-1}] \quad (w_1 = 12.4 \text{ MHz}, w_2 = 18 \text{ MHz})$$

erreicht ihr Maximum bei der Sprungfrequenz:

$$A.4 \quad \nu_{\Delta}(\max) = [-0.5(k - 2/k - 4)(w_1^2 + w_2^2) + [0.25(k - 2/k - 4)^2(w_1^2 + w_2^2)^2 - (k/k - 4)w_1^2 w_2^2]^{0.5}]^{0.5} \quad (k = 1 + 1/\alpha)$$

Mit $\alpha = 2 \pm 0.2$ und dem aus Fig. 4.f entnommenen Maximalwert für Δ berechnet man nach A.3 und A.4 denselben Wert für D ($D = (3.0 \pm 0.5) 10^8 s^{3/2}$).

Die Versuchsfrequenz ν^* wird durch Extrapolation der Sprungfrequenz $\nu(T)$ im Temperaturintervall $300K < T < 600K$ (Fig. 4.h) zu $T = \infty$ gefunden ($\nu^* = (1.8 \pm 0.2) 10^{10} \text{ Hz}$).

A.II Strukturbezeichnungen bei Polytypen (47)

Die Ramsdallnotation gibt an, ob der Polytyp kubisch (C), rhomboedrisch (R) oder hexagonal (H) ist und wieviele Schichten seine Schichtfolgenperiode enthält (16H: hexagonaler Polytyp mit 16 Schichten).

Hägg-Notation - Da die Bezeichnung z.B. A für eine bestimmte Schicht willkürlich ist, kann die zyklische Reihenfolge: $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow A$ durch "+" bzw. $A \rightarrow C$, $C \rightarrow B$, $B \rightarrow A$ durch "-" beschrieben werden.

Zhdanov-Symbol - Eine bestimmte Zahl im Zhdanov-Symbol gibt die Anzahl gleicher aufeinanderfolgender "+" - oder "-" -Zeichen in der Hägg-Notation an.

Beispiel:

6H - ABCACB - +++--- - 33

(6H-Polytyp in Schichtfolgen-Notation, Hägg-Notation, Zhdanov-Symbol)

Literaturverzeichnis

1. T.C. Farrar and E.B. Becker
Pulse and Fourier-Transform NMR, Academic Press, New York, 1971
2. M. Mehring
High Resolution NMR-Spectroscopy in Solids, Springer-Verlag,
1976, p.8
3. P. Slichter
Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag, Berlin,
Heidelberg, New York, 1978, p. 288
4. A. Abragam
The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford,
1961, Ch. VII
5. T.P. Das and E.L. Hahn
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press,
New York, 1958, Ch I
6. P. Slichter (3.), p. 137
7. M.I. Gordon and M.J.R. Hoch
J. Phys. C, V. 11, p. 783, 1978
8. H.C. Torrey
Phys. Rev., V. 92, p. 962, 1953
9. F. Reif
Phys. Rev., V. 100, p. 1597, 1955
10. R. Blinc
Advances in Magnetic Resonance, edited by J.S. Waugh, Academic
Press, New York, 1968, V. 3, p. 166
11. R.L. Armstrong
Nuclear Quadrupole Relaxation and Structural Phase Transitions,
Proceedings of IVth Ampere international Summer School, Pula,
edited by R. Blinc and L. Lahajnar
12. M.J. Rice, S. Strässler and G.A. Toombs
Phys. Rev. Letters, V. 32, p. 596, 1974
13. Y.Y. Gurevich and Y. I. Kharkats
J. Phys. Chem. Solids, V. 39, p. 751, 1977
14. B.A. Huberman
Phys. Rev. Letters, V. 32, p. 1000, 1974
15. L. Lam and A. Bunde
Z. Physik, V. 30, p. 65, 1978
16. L.W. Strock
Z. Physik. Chem., V. 25, p. 441, 1934
Z. Physik. Chem., V. 31, p. 132, 1936

17. K.H. Liser
Z. Physik. Chem., Neue Folge B, V. 5, p. 125, 1955
18. K.H. Liser
Z. Physik. Chem., Neue Folge B, V. 9, p. 216, 1956
19. K.H. Liser
Z. Physik. Chem., Neue Folge B, V. 9, p. 302, 1956
20. E. Lakatos and K.H. Liser
Z. Physik. Chem, V. 48, p. 228, 1966
21. W. van Gool
Fast Ion Transport in Solids, p. 201, edited by W. van Gool,
North Holland Publishing Company, 1973
22. G. Burley
J. Chem. Phys., V. 38, p. 2807, 1963
23. J.C. Philips
Phys. Rev. Letters, V. 27, p. 1197, 1970
24. J.C. Philips
Rev. mod. Phys., V. 42, p. 317, 1970
25. R.C. Hanson, T.A. Fjeldly and H.D. Hochheimer
Phys. Stat. Sol., V. 70, p. 567, 1975
26. J.J. Trillat et A. Laboeuf,
Journal de Chim. Physique, V. 46, p. 168, 1949
27. D. Brinkmann
Private Mitteilung
28. D. Brinkmann and W. Freudenreich
Zeitschrift für Kristallographie, V. 143, p. 67, 1976
29. P.R. Prager
Acta. Cryst., V. A33, p. 25, 1977
30. P.R. Prager
Acta. Cryst., V. A30, p. 369, 1974, siehe 73.
31. A.J. Majundar and R. Roy
J. Phys. Chem., V. 63, p. 1858, 1959, siehe auch 26.
32. B.L. Davis and R.L. Petersen
J. of Chrystal Lattice Defects, V. 1, p. 275, 1970
33. G.L. Bottger and C.V. Damsgard
Solid State Comm., V. 9, p. 1277, 1971
34. W. von der Osten
Phys. Rev. B, V. 9, p. 789, 1974
35. D. Brinkmann and W. Freudenreich
Solid State Comm., V. 25, p. 625, 1977

36. G. Cochrane
Brit. J. of Appl. Physics, V. 18, p. 687, 1967, siehe 37, 38
37. B.R. Mills, C.M. Perrot and N.H. Fletcher
J. Cryst. Growth, V. 6, p. 266, 1970
38. M.E. Hills
J. Cryst. Growth, V. 7, p. 257, 1970
39. K. Wilke
Kristallzüchtung, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973
40. S.L. Segel, J.A. Walter and G.J. Troup
Physica Stat. Sol., V. 31, p. K43, 1969
41. W. Bühner and P. Brüesch
Solid State Comm., V. 16, p. 155, 1975, siehe 42
42. W. Bühner
Private Mitteilung 1977
43. K. Funke, J. Kalus and R.E. Lechner
Solid State Comm., V. 14, p. 1021, 1974
44. G. Burns, F.H. Dacol and M.W. Shafer
Solid State Comm., V. 19, p. 291, 1976
45. H.M. van Driel, R.L. Armstrong
Can. J. Phys., V. 53, p. 1141, 1975
46. H.M. van Driel, M. Wiszniewska, B.M. Moores and R.L. Armstrong
Phys. Rev. B, p. 1596, 1972
47. A.R. Verma and P. Krishna
Polymorphism and Polytypism in Crystals, John Wiley and Sons, New York, 1966
48. (47.), p. 158
49. Q. Johnson and R.N. Schock
Acta Cryst., V. 31, p. 1482, 1975
50. J.B. Boyce, T.M. Hayes, W. Statius and J.C. Mikkelsen
Phys. Rev. Letters, V. 38, p. 1362, 1976
51. D.M. Follstead and P.M. Richards
Phys. Rev. Letters, V. 37, p. 1571, 1976
52. H. Hoshino, S. Makino and M. Shimoji
J. Phys. Chem. Solids, V. 35, p. 667, 1974
53. J.B. Boyce and B.A. Huberman
Solid State Comm., V. 21, p. 31, 1977

54. J.B. Boyce and B.A. Huberman
Superionic Conductors, Transitions, Structures, Dynamics
to be published in Physics Reports 1979
55. J.B. Boyce and T.M. Hayes
Physics of Superionic Conductors, edited by M.B. Salamon,
Topics in Current Physics, Springer-Verlag, New York, V. 15
56. M.J. Delaney and S. Ushinoda
Phys. Rev. B, V. 16, p. 1410, 1977
57. S. Geller
Topics in Applied Physics, V. 21, 1977, Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York
58. S. Geller
Crystal Structure and Conductivity in AgI based Solid Elektro-
lytes., Fast Ion Transport in Solids, edited by W. van Gool,
North Holland Publishing Company, 1973
59. B.B. Owens and G.R. Argue
Science V157, p. 308, 1967
60. J.N. Bradley and P.D. Greene
Trans. Faraday Society, V. 63, p. 427, 1967
61. R.A. Vargas, M.B. Salamon and C.P. Flynn
Phys. Rev. B, V. 17, p. 269, 1978
62. W.J. Pardee and G.D. Mahan
J. Chem. Phys., V. 61, p. 2173, 1974
63. F.L. Lederman, M.B. Salamon and H. Peisl
Solid State Comm., V. 19, p. 147, 1976
64. H. Ahrend, W. Freudenreich, W. Huber and H. Surbeck
J. Cryst. Growth, V. 46, p. 286, 1979
65. D. Brinkmann, W. Freudenreich, H. Ahrend and J. Roos
Solid State Comm, V. 27, p. 133, 1978
66. S. Geller
Science V. 157, p. 310, 1967
67. S. Geller
Phys. Rev. B, V. 14, p. 4345, 1976
68. L.D. Fullmer and M.A. Hiller
J. Cryst. Growth, V. 5, p. 395, 1969
69. M.R. Manning, C.J. Venuto and D.P. Boden
J. of. Elektrochem. Society, V. 118, p. 2031, 1971
70. L.E. Tapol and B.B. Owens
J. Phys. Chem, V. 72, p. 2160, 1968

71. A. Bea
Diplomarbeit ETH, Zürich, 1978
72. H. Surbeck
Helvetica Physica Acta, V. 50, p. 594, 1977
73. W.V. Johnston, H. Wiedersich and W. Lindberg
J. Chem. Phys., V. 51, p. 3739, 1969
74. G. Burns, F.H. Dacol and M.W. Shafer,
Solid State Comm., V. 19, p. 287, 1976, siehe 76
75. S.M. Shapiro, D. Semmingsen and M. Salamon
Proceedings International Conference on Lattice Dynamics,
Paris, 1977, edited by Balkansky, Science Flammarion, Paris
76. M.J. Delaney and S. Ushinoda
Solid State Comm., V. 19, p. 297, 1978
77. D.W. Murphy and F.A. Trumbore
J. Cryst. Growth, V. 39, p. 183, 1977
78. B.A. Boukamp and R.A. Higgens
Phys. Rev. Letters, V. 58A, p. 231, 1976
79. B.A. Boukamp and R.A. Higgens
Mat. Res. Bull., V. 13, p. 23, 1978
80. U. von Alpen, A. Rabenau and G.H. Talat
Appl. Phys. Letters, V. 30, p. 621, 1977
81. A. Rabenau
Festkörperprobleme, V. XVIII, p. 77
82. D. Brinkmann, W. Freudenreich and J. Roos
Solid State Comm., V. 27, p. 447, 1978
83. A. Rabenau and H. Schulz
J. Less Common-Metals, V. 50, p. 155, 1976
84. E. Zintl and G. Brauer
Z. Elektrochem., V. 41, p. 102, 1935
85. E. Schönherr, G. Müller and E. Winkler
J. Cryst. Growth, V. 43, p. 469, 1978
86. R.E. Walsted, R. Dupree, J.P. Remeika and A. Rodriguez
Phys. Rev. B., V. 15, p. 3442, 1977
87. S.G. Bishop, P.J. Ring and P.J. Bray
J. Chem. Phys., V. 45, p. 1525, 1966
88. P.K. Burkert, H.P. Fritz and G. Stefaniak
Z. Naturf., V. 256, p. 1220, 1970
89. B.A. Huberman and J.B. Boyce
Solid State Comm., V. 25, p. 759, 1977

90. P.M. Richards
Solid State Comm., V. 25, p. 1019, 1977
91. (3.) p. 120
92. H. Schulz and K.H. Thiemann
Acta Cryst. A., to be published.
93. J.B. Boyce, J.C. Mikkelsen and M.O'Keefe
Solid State Comm., V. 21, p. 955, 1977, siehe 94-96.
94. R.D. Hogg, S.P. Vernon, V. Jaccarino
Phys. Rev. Letters, V. 139, p. 481, 1977
95. H.T. Weaver and R.M. Biefeld
Solid State Comm., V. 18, p. 39, 1975
96. D. Jerome and J.P. Boilot
Journal de Physique, Letters, V. 35, p. 129, 1974
97. C. Tubandt and E. Lorenz
Z. physik. Chem. V. 87, p. 513, p. 543, 1914
98. S. Hoshino
J. Phys. Soc.Jap., V.10, p. 197, 1955
99. S. Hoshino
J. Phys. Soc. Jap., V. 7, p. 560, 1952
100. J.Krug and L. Sieg
Z. Naturforsch., V. 7a, p. 369, 1952
101. W. van Gool
Fast Ion Transport in Solids, Section F, North Holland Publishing Company, 1973
102. M.O'Keefe
Science, V.180, p. 1276, 1973
103. N. Blombergen, E.M. Purcell and R.V. Pound
Phys. Rev., V. 73, p. 679, 1948
104. D.Brinkmann, M.Mali and J.Roos
International Conference, Fast Ion Transport in Solids, Lake Geneva, Wisconsin, USA, 1979
105. D.Brinkmann, W.Freudenreich, H. Looser, M.Mali and J.Roos
International Conference, Fast Ion Transport in Solids, Lake Geneva, Wisconsin, USA, 1979
106. L.D. Clark, M.S. Whittingham and R.A. Huggins
J. Solid State Chem., V. 5, p. 487, 1972

Lebenslauf

Name und Vorname	Freudenreich, Wolfgang
Geburtsort	Büdelisdorf/Deutschland
Geburtsdatum	13. Juni 1949
Besuchte Schulen	
1956-1960	Volksschule in Karlsruhe
1960-1968	Naturwiss. Gymnasium in Karlsruhe
1968	Maturität
1969-1974	Physikstudium an der Universität Karlsruhe
1974	Diplom in Experimentalphysik, Diplomarbeit: Elektrische Messungen an amorphen und polykristallinen FeSi_2 - Schichten
1974-1979	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physik- Institut der Universität Zürich, Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Prof. D. Brinkmann.

Ich danke all jenen recht herzlich, die zur Entstehung der vorliegenden Arbeit in irgend einer Weise beigetragen haben.

Herrn Prof. D. Brinkmann verdanke ich die Problemstellung und viele Anregungen zu dieser Arbeit.

Herrn Dr. H. Arend vom Laboratorium für Festkörperphysik der ETH danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung der RbAg_4I_5 -Kristalle.

Herrn Häfeli danke ich für die Herstellung des Bildmaterials zu dieser Dissertation.

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Kanton Zürich hat die vorliegende Arbeit finanziell unterstützt.

